

# Hochauflösende Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Moleküle und Farbzentren bei tiefen Temperaturen

von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
doktor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Phys. Alexander Dräbenstedt  
geboren am 17.06. 1969 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz  
eingereicht am 11.01. 1999

Gutachter:

Prof. Dr. C. v. Borczyskowski, TU Chemnitz  
Prof. Dr. D. Gerlich, TU Chemnitz  
Prof. Dr. A. J. Meixner, TU-GH Siegen



## Bibliographische Beschreibung

Dräbenstedt, Alexander: „Hochauflösende Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Moleküle und Farbzentren bei tiefen Temperaturen“

Dissertation, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz 1999

141 Seiten, 77 Abbildungen, 5 Tabellen

## Referat

In dieser Arbeit wird der Aufbau eines Raumtemperatur-Nahfeldmikroskopes und die Implementation eines neuen nichtoptischen Abstandsregelmechanismus beschrieben und das Ergebnis verschiedener Abbildungsmöglichkeiten dargestellt. Eine theoretische Modellierung des Scherkraft-Detektionsmechanismus erlaubt ein gezieltes Design für eine Nachnutzung.

Der Aufbau eines Tieftemperatur-Konfokalmikroskopes, das zum Tieftemperatur-Nahfeldmikroskop erweiterbar ist, wird dargelegt.

Die Abhängigkeit des Photobleichens einzelner Terrylen-Moleküle von der Temperatur wird untersucht und eine signifikante Verlängerung der mittleren Lebenszeit schon bei einer relativ geringen Absenkung der Temperatur gefunden. Beobachtungen der spektralen Diffusion von Terrylen-Molekülen werden dargelegt.

Den Hauptteil dieser Arbeit bilden die Untersuchungen am N-V Defektzentrum im Diamant. Einzelne Defektzentren wurden bei tiefen Temperaturen abgebildet und mittels Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie untersucht, die Fluoreszenz-Emissionsdynamik wurde mit Autokorrelationsmessungen studiert. Die Fluoreszenzintensität sinkt bei tieferen Temperaturen ab, was auf die Bevölkung eines metastabilen Zustandes zurückzuführen ist. Das Auftreten von verzögerter Fluoreszenz als Folge eines temperaturaktivierten Populations-Transfers wurde nachgewiesen. Aus der Temperaturaktivierung der Übergangsrate läßt sich eine obere Grenze für den energetischen Abstand des metastabilen Zustandes vom strahlenden Zustand ableiten. Die Relaxationsraten innerhalb des 3-Niveausystems wurden mit Autokorrelationsmessungen ermittelt. Ausgehend von den so erhaltenen Raten läßt sich das Temperaturverhalten der Fluoreszenzintensität modellieren. Durch Einstrahlen einer zweiten Wellenlänge verkürzt sich die Verweilzeit im metastabilen Zustand und die mittlere Fluoreszenzrate wird erhöht. Mit diesem Deshelving ist es möglich, die Zentren auch bei tiefen Temperaturen abzubilden und Spektren aufzunehmen. Die Tieftemperaturspektren widersprechen in mehreren Punkten den aus der Literatur bekannten Werten, die an höherkonzentrierten Proben gemessen wurden. Diese Unterschiede werden diskutiert und sind mit einer in höherkonzentrierten Proben verstärkten Verspannung zu erklären. Die Möglichkeit der Spektroskopie an einzelnen Zentren mit geringer Verspannung im Kristall, als

indirekte Folge der geringen Konzentration an Zentren, erlaubt es, die ungestörten Eigenschaften der Farbzentren zu beobachten. Ein Test mit Diamant-Nanokristalliten, in denen eine erhöhte Verspannung auftritt, bestätigt den Zusammenhang zwischen schmalen Übergängen und wirkender Verspannung durch das Auftreten von schmalen Emissionslinien.

## Schlagwörter

Einzelmolekül, Terrylen, N-V Zentrum, Diamant, Deshelving, konfokale Mikroskopie, Nahfeld-mikroskopie, Tieftemperatur, Spektroskopie, Scherkraft-Abstandsregelung, Photobleichen, spektrale Diffusion

# Inhaltsverzeichnis

BIBLIOGRAPHISCHE BESCHREIBUNG .....	III
REFERAT .....	III
SCHLAGWÖRTER.....	IV
INHALTSVERZEICHNIS.....	V
ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE .....	VII
EINLEITUNG .....	IX
<b><u>1 DIE GRUNDLAGEN DER SPEKTROSKOPIE EINZELNER MOLEKÜLE .....</u></b>	<b><u>10</u></b>
1.1 DIE GRUNDLAGEN DER OPTISCHEN MOLEKÜLSPEKTROSKOPIE.....	10
1.2 DYNAMISCHE PROZESSE UND LINIENFORM .....	13
1.3 DIE AUTOKORRELATIONSFUNKTION DER FLUORESCENZINTENSITÄT .....	16
1.4 POPULATIONSKINETIK .....	21
1.5 EINZELMOLEKÜLDETEKTION.....	22
<b><u>2 OPTISCHE NAHFELDMIKROSKOPIE BEI RAUMTEMPERATUR.....</u></b>	<b><u>26</u></b>
2.1 DIE ENTWICKLUNG DER NAHFELDMIKROSKOPIE .....	26
2.2 NAHFELDSONDEN .....	27
2.3 DIE SCHERKRAFT-ABSTANDSREGELUNG .....	29
2.4 SCHERKRAFTDETEKTION MITTELS GLASFASEROPTIK .....	30
2.5 PIEZOELEKTRISCHE SCHERKRAFTDETEKTION .....	31
2.5.1 ELASTIZITÄTSTHEORETISCHE MODELLIERUNG .....	36
2.5.2 MATERIALPARAMETER UND BEISPIELE .....	44
2.6 DER OPTISCHE UND MECHANISCHE AUFBAU.....	47
2.7 EINZELPHOTONENZÄHLUNG.....	49
2.8 VORWÄRTSKOMPENSATION DER PIEZOHYSTERESE .....	49
2.9 DAS FASERINTERFEROMETER.....	53
2.10 MESSUNGEN MIT DEM NAHFELDMIKROSKOP .....	54
2.11 VERGLEICH VON NAHFELD- UND KONFOKALER MIKROSKOPIE .....	57
<b><u>3 KONFOKALE MIKROSKOPIE BEI VARIABLER TEMPERATUR.....</u></b>	<b><u>58</u></b>
3.1 GRUNDLAGEN DER OPTISCHEN MIKROSKOPIE.....	58
3.1.1 KONVENTIONELLE MIKROSKOPIE .....	58
3.1.2 KONFOKALE MIKROSKOPIE.....	60
3.2 DAS TIEFTEMPERATURSYSTEM.....	63
3.3 DAS OPTISCHE SYSTEM .....	64
3.4 DETEKTIONSEFFIZIENZ.....	68
<b><u>4 EINZELNE FARBSTOFFMOLEKÜLE AUF OBERFLÄCHEN.....</u></b>	<b><u>72</u></b>

<b>4.1 EINLEITUNG .....</b>	<b>72</b>
<b>4.2 EINFLUß DER TEMPERATUR AUF DAS PHOTOBLEICHEN VON MOLEKÜLEN .....</b>	<b>72</b>
4.2.1 TERRYLEN ALS EINZELMOLEKÜLSYSTEM .....	73
4.2.2 MESSUNGEN UND AUSWERTUNG.....	74
<b>4.3 FLUORESZENZDYNAMIK .....</b>	<b>79</b>
4.3.1 SILANISIERUNG VON GLASOBERFLÄCHEN .....	79
4.3.2 INTENSITÄTSFLUKTUATIONEN .....	79
4.3.3 SPEKTRALE DIFFUSION .....	82
 <b>5 DAS N-V FARBZENTRUM IM DIAMANT .....</b>	 <b>86</b>
<b>5.1 EINLEITUNG .....</b>	<b>86</b>
<b>5.2 KLASSIFIZIERUNG DES DIAMANTS .....</b>	<b>87</b>
<b>5.3 DEFECTZENTREN IM DIAMANT .....</b>	<b>87</b>
<b>5.4 ERZEUGUNG DES N-V ZENTRUMS UND PROBENPRÄPARATION .....</b>	<b>88</b>
<b>5.5 STRUKTURAUFKLÄRUNG.....</b>	<b>89</b>
<b>5.6 MIKROSKOPISCHE ABBILDUNG EINZELNER N-V-ZENTREN .....</b>	<b>95</b>
<b>5.7 BESCHREIBUNG DER VIBRONISCHEN STRUKTUR DER SPEKTREN.....</b>	<b>96</b>
<b>5.8 FLUORESZENZDYNAMIK BEI RAUMTEMPERATUR .....</b>	<b>100</b>
<b>5.9 PHOTOPHYSIK DES ZENTRUMS BEI TIEFEN TEMPERATUREN .....</b>	<b>102</b>
<b>5.10 BESCHREIBUNG DER POPULATIONSKINETIK.....</b>	<b>105</b>
<b>5.11 ZURÜCKGEWINNUNG DER FLUORESZENZ BEI TIEFEN TEMPERATUREN .....</b>	<b>109</b>
<b>5.12 ANREGUNGSSPEKTROSKOPIE BEI TIEFEN TEMPERATUREN.....</b>	<b>113</b>
<b>5.13 DIAMANT-NANOKRISTALLITE .....</b>	<b>121</b>
<b>5.14 ZUSAMMENSTELLUNG DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>126</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>128</b>
<b>SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG.....</b>	<b>130</b>
<b>THESEN.....</b>	<b>132</b>
<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>134</b>
<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>135</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>136</b>

## Abkürzungen und Symbole

2LS, 3LS	2-/3-Level System, 2-/3-Niveau-System
APD	Avalanche-Photodiode
cps, c/s	Counts per Second, Zählrate
DAC	Digital/Analog Converter, Digital/Analog-Wandler
ESR	Elektronen-Spin Resonanz
FWHM	Full Width at Half Maximum, Halbwertsbreite
IC	Internal Conversion, Interne Konversion
ISC	Intersystem Crossing
LHe	Liquid Helium, Flüssig-Helium
LIA	Lock-in Amplifier, Lock-in Verstärker
NA	Numerische Apertur
NDFWM	Nearly Degenerate Four-Wave-Mixing
NSOM	Near Field Scanning Optical Microscope, Optisches Raster-Nahfeld-Mikroskop
N-V Zentrum	Nitrogen-Vacancy Farbzentrum in Diamant
ODMR	Optisch Detektierte Magnetresonanz
PSF	Point Spread Function, Punktverteilungsfunktion
PW	Phonon Wing, Phononenseitenbande
QE	Quanteneffizienz
RT	Raumtemperatur
SNR	Signal/Noise Ratio, Signal/Rausch-Verhältnis
TIR	Total Internal Reflection, Totalreflektion
ZPL	Zero Phonon Line, Nullphononenlinie
$\alpha_{\text{det}}, \alpha_{\text{exc}}$	Detektions-/Anregungseffizienz
$\alpha_{\text{DW}}$	Debye-Waller-Faktor
$\Phi_{\text{f}}$	Fluoreszenz-Quantenausbeute
$\gamma_{\text{rad}}, \gamma_{\text{hom}}, \gamma_{\text{inhom}}$	strahlende, homogene und inhomogene Linienbreite
I	Lichtleistung, -leistungsdichte
$I_{\text{S}}$	Sättigungsintensität
$k_{ij}$	Übergangsrate von Zustand i nach Zustand j
$\lambda$	Wellenlänge

$n$	Brechungsindex
$\nu, \nu'$	Schwingungsquantenzahl
$p_i$	Population des Zustandes $i$
$P$	Laserleistung
$R_\infty$	Gesättigte Emissionsrate
$\sigma$	Absorptionswirkungsquerschnitt
$\tau$	Zeitkonstante
$T$	Temperatur



## Einleitung

Die Fortschritte der letzten 10 Jahre in der Detektionstechnik und Nanometerpositionierung haben eine gegenwärtig sehr lebendige Entwicklung der experimentellen Physik der Atome und Moleküle hin zur direkten Beobachtung der nanoskopischen Bausteine der Materie hervorgebracht. Die Einzelatom- und Einzelmolekül-Physik macht Quanteneffekte (z. B. Antibunching<sup>1,2</sup> und Quantensprünge<sup>3</sup>) direkt „sichtbar“ und zu einem Teil der beobachtbaren Welt. Nach der ersten Demonstration der Beobachtbarkeit von einzelnen Atomen mit Feldionenmikroskopie und hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie war es die Entwicklung des Rastertunnelmikroskopes<sup>4,5</sup>, die eine neue Ära in der Darstellung einzelner Atome einläutete. Es folgte die Entwicklung einer Reihe weiterer Rastersondenverfahren, die jede für sich andere Eigenschaften der Atome und Moleküle ansprechen. Das wohl universellste Mitglied dieser Gruppe, das AFM, hat sich in kurzer Zeit als das Standardverfahren zur Oberflächencharakterisierung etabliert.

Eng verbunden mit der Detektion einzelner Moleküle ist auch die Frage, wie diese in den Wechselwirkungsbereich des Mikroskops gebracht und dort immobilisiert werden. Die erste realisierte Möglichkeit der Fixierung fluoreszierender Quantensysteme waren elektromagnetische Fallen<sup>6,7</sup>. In diesen werden einzelne Ionen möglichst frei von Wechselwirkungen untersucht. In der konfokalen- und Nahfeldmikroskopie wird hingegen vorwiegend die Wechselwirkung eines Chromophores mit seiner Umgebung studiert. Die Art der Immobilisierung bestimmt in diesem Fall die Wechselwirkung des Moleküls mit der Matrix, in die es eingebaut ist, oder die Wechselwirkung mit einer unterliegenden Substratoberfläche. Einzelne Moleküle sind empfindliche Sonden, deren photophysikalische Parameter stark auf lokale Veränderungen in der Wirtsmatrix<sup>8</sup> reagieren.

Die Arbeiten um die Detektion einzelner Moleküle finden ihre Fortsetzung in der gezielten Manipulation<sup>9</sup>, wie Transport, Anordnung, Selektion und Chemie dieser Moleküle. Die Einzelmolekülspektroskopie vermag nicht *jede* Art von Molekül gleichermaßen zu untersuchen oder zu identifizieren. Das bedeutet, daß Modellsysteme<sup>10,11</sup> für das Studium grundlegender Effekte ausgesucht werden, die notwendige Forderungen an z. B. eine hohe Fluoreszenzintensität und ausreichende Photostabilität erfüllen.

Spektrale Sprünge und Intensitätsfluktuationen im Fluoreszenzlicht gehören zu den bemerkenswertesten Entdeckungen bei der Untersuchung einzelner Moleküle und sind noch nicht vollständig verstanden. Der Analyse dieser Vorgänge widmet sich auch die vorliegende Arbeit. Zudem wird erstmals ein anorganisches Festkörpersystem (Farbzentrum) studiert und das Wissen über dessen elektronische Struktur erweitert.

## 1 Die Grundlagen der Spektroskopie einzelner Moleküle

Grundlegend für das Verständnis der optischen Einzelmolekül-Spektroskopie, der sich der größte Teil dieser Arbeit widmet, ist die Theorie der Wechselwirkung von Licht mit organischen Molekülen und die intramolekularen Prozesse, die mit der optischen Anregung verbunden sind. Deshalb sollen in den folgenden Abschnitten die wesentlichen Grundlagen, die in dieser Arbeit direkte Anwendung finden, dargelegt werden.

### **1.1 Die Grundlagen der optischen Molekülspektroskopie**

Die durch die chemische Bindung bestimmte Elektronenverteilung charakterisiert die Coulomb-schen Kräfte zwischen den am Aufbau eines Moleküls beteiligten Elektronen und Atomkernen und damit die Potentiale, in denen sich die Atomkerne bewegen. Diese intramolekularen Kräfte bestimmen die Schwingungseigenschaften des Systems, vor allem der schwereren Atomkerne, die zusammen mit den Anregungszuständen des Elektronensystems die optischen (spektralen) Eigenschaften des Moleküls hervorrufen.

In Abb. 1 sind die Potentiale der Kernbewegung für die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen eines Grund- und Anregungszustandes in Abhängigkeit von der verallgemeinerten Ortskoordinate der Kernpositionen  $R$  skizziert. Notwendigerweise besitzt das Potential in stabilen Molekülen ein Minimum, dessen Position den Ruhepunkt  $R_0$  der Konfiguration angibt.

Der Massenunterschied von Elektronen und Kern bedingt, daß der Kern quasi instantanen Veränderungen in der Elektronenkonfiguration, die durch optische Anregung der Elektronen hervorgerufen werden, nur relativ langsam folgt, was als das Franck-Condon Prinzip bezeichnet wird. Während der optischen Anregung bleibt somit die verallgemeinerte Kernkoordinate  $R$  fest, was sich in den senkrechten Übergängen in Abb. 1 widerspiegelt. Damit wird eine unabhängige, separierbare Beschreibung von Kern- und Elektronenzuständen möglich. Das ist die Grundidee der Born-Oppenheimer-Näherung.

Eine Veränderung der Bindungspotentiale durch optische Anregung erzeugt eine Verschiebung  $q_{j0}$  der Lage der Ruheposition  $R_0$  gegenüber der Position im Grundzustand. In erster Näherung bleibt die Form des Potentials, bestimmt durch die Kraftkonstante, dabei unverändert. In diesem Potential führen die Kerne in Energieniveaus quantisierte Vibrationen aus.

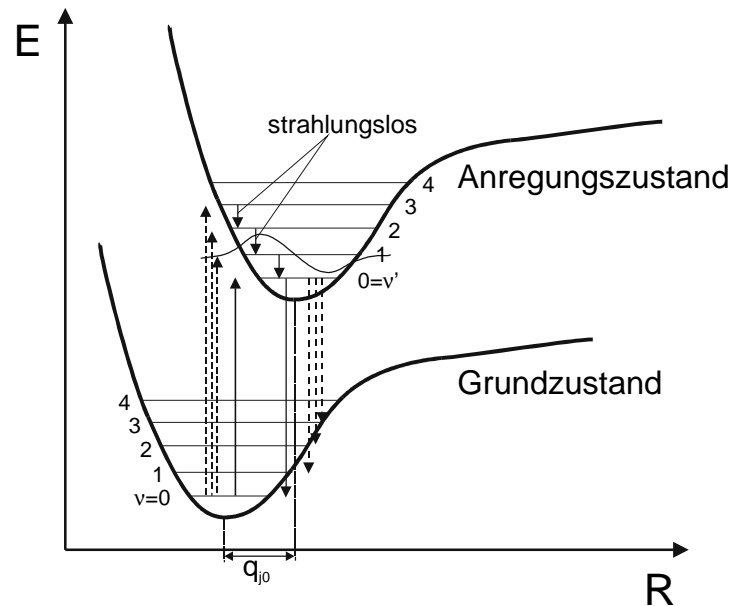


Abb. 1 Die Potentiale, in denen die Bewegung der Atome eines Moleküls in Grund- und Anregungszustand erfolgt. Die Schwingungsniveaus und die Amplitude einer vibronischen Wellenfunktion sind eingezeichnet.

Die Energiebeiträge der Schwingungs- und Rotationszustände addieren sich mit der Energie der elektronischen Anregung zur Gesamtenergie des Systems  $E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$ . Bei einer optischen Anregung oder Abregung, die auch eine Veränderung des Schwingungszustandes beinhalten können, muß die Energiedifferenz der Gesamtenergie des Systems der Energie des absorbierten oder emittierten Photons entsprechen.

Nach der optischen Anregung in ein höher angeregtes vibronisches Niveau wird die Schwingungsenergie meist schnell strahlungslos durch interne Konversion (*internal conversion-IC*) abgebaut, so daß sich der Schwingungszustand der Kerne nach wenigen Pikosekunden wieder im Grundzustand befindet, was als Kasha-Regel bezeichnet wird. Wegen der im Vergleich zu Pikosekunden viel längeren typischen Lebenszeit angeregter Zustände, die im Nanosekunden-Bereich liegen, gehen die Prozesse der elektronischen Anregung und spontanen Emission dadurch jeweils vom entsprechenden vibronischen Grundzustand des elektronischen Niveaus aus. Die bei der Emission erzeugten Photonen sind aus diesem Grund stets von niedrigerer Energie als die des Anregungslichtes.

Wenn die Condon-Näherung gültig ist, läßt sich die Gesamtwellenfunktion in einen elektronischen ( $\psi$ ) und einen Schwingungsanteil ( $\phi$ ) faktorisieren. In der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten  $P_{vv'}$  zwischen den vibronischen Niveaus  $v$  und  $v'$  der elektronischen Niveaus  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  (jeweils Grund- und Anregungszustand) mit „Fermis goldener Regel“ kann dann der Schwingungsanteil zu einem Überlappintegral der Schwingungs-Wellenfunktionen zusammengefaßt werden:

$$P_{vv'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_{v'} | \phi_v \rangle|^2 \cdot |\langle \psi_2 | \hat{H}_{\text{rad}} | \psi_1 \rangle|^2 \cdot g(E - E_1) . \quad \text{Gl. 1}$$

$g$  ist hierbei die Linienformfunktion in Abhängigkeit der Energiedifferenz zwischen Mittenenergie  $E_1$  und Abfrageenergie  $E$ .  $H_{\text{rad}}$  ist der Dipoloperator, der die Wechselwirkung des Lichtfeldes mit dem Molekül charakterisiert:

$$\hat{H}_{\text{rad}} = -\vec{\mu} \vec{E}(t) . \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei ist  $\vec{E}$  die Amplitude der elektrischen Komponente des Lichtfeldes und  $\vec{\mu}$  das Dipolmoment des Überganges. Der Wert der Übergangswahrscheinlichkeit ist gleich für induzierte Emission und Absorption zwischen zwei Zuständen.

Mit dem implizit in Gl. 1 enthaltenen Übergangsdipolmoment

$$\vec{\mu}_{12} = \langle \psi_2 | \vec{\mu} | \psi_1 \rangle \quad \text{Gl. 3}$$

hängt die wichtige Größe der Oszillatorstärke zusammen:

$$f_{12} = \frac{4\pi m_e \bar{\nu}}{3\hbar e^2} |\vec{\mu}_{12}|^2 . \quad \text{Gl. 4}$$

( $m_e$  und  $e$  Masse und Ladung des Elektrons,  $c$  Lichtgeschwindigkeit,  $\bar{\nu}$  Energie des Überganges in  $\text{cm}^{-1}$ ). Sie kann damit im Prinzip aus den Wellenfunktionen berechnet werden.

Die Oszillatorstärke ist über

$$f = \frac{4m_e c^2 \epsilon_0 \ln 10}{N_A e^2 n} A \quad \text{Gl. 5}$$

mit dem klassischen integralen Absorptionskoeffizienten  $A$  verbunden, der einen Absorptionsquerschnitt pro Molenkonzentration, z. B. in  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$ , angibt. Dabei bedeuten  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $n$  den Brechungsindex des Materials und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante.

Der reine Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma$  eines einzelnen Moleküls ist aus experimentell meßbaren Werten durch

$$\sigma(T) = \frac{(\lambda / n)^2}{2\pi} \cdot \alpha_{\text{DW}}(T) \cdot \frac{\gamma_{\text{rad}}}{\gamma_{\text{hom}}(T)} \cdot 3 \cos^2 \theta \quad \text{Gl. 6}$$

zu bestimmen.  $\lambda/n$  ist dabei die Lichtwellenlänge im Medium,  $\gamma_{\text{rad}}$  und  $\gamma_{\text{hom}}$  strahlende und homogene Linienbreite, die genauer in 1.2 beschrieben werden. Die einzelnen Faktoren entsprechen in dieser Reihenfolge: dem ungestörten Absorptionsquerschnitt eines elementaren Dipols, dem Anteil der Oszillatorstärke in der Nullphononenlinie (Debye-Waller-Faktor, siehe Abschnitt

1.2), der Lorentz-Linienform der Nullphononenlinie und der Orientierung  $\theta$  zwischen Laserpolarisation und der Richtung des Dipols. Der Absorptionswirkungsquerschnitt kann größer werden als die geometrische Fläche des Moleküls und ist nur von der Wellenlänge des Lichts beschränkt. Die Anregungsrate aus dem Grundzustand und die Rate der stimulierten Emission sind einander gleich und sind das Produkt von Absorptionswirkungsquerschnitt und der Leistungsdichte am Ort des Moleküls, ausgedrückt durch den Photonenstrom in Photonen/sm<sup>2</sup>.

## 1.2 Dynamische Prozesse und Linienform

Besonders ausgezeichnet ist der Übergang zwischen den beiden vibronischen Grundzuständen. Er wird als 0-0 Übergang bezeichnet und zeigt sich im Absorptions- und Emissionsspektrum an gleicher energetischer Position als sogenannte Nullphononenlinie (*zero phonon line* - ZPL). Die ZPL bildet die Mitte der skizzierten Spektren von Abb. 2. In Absorption zu höheren Energien und in Emission im allgemeinen spiegelbildlich dazu zu niedrigen Energien gegenüber der ZPL verschoben, liegen die Phononenseitenbanden (*phonon wing* - PW). Diese entstehen durch An- und Abregungsprozesse, die die Erzeugung oder Vernichtung von lokalen Schwingungsquanten oder Phononen beinhalten. Die Breite der Linien von Übergängen mit Phononenbeteiligung ist durch die schnellen Relaxationsvorgänge in niedrigere vibronische Zustände bestimmt. Die resultierende Verschiebung zwischen den Schwerpunkten der Absorption und Emission wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet.

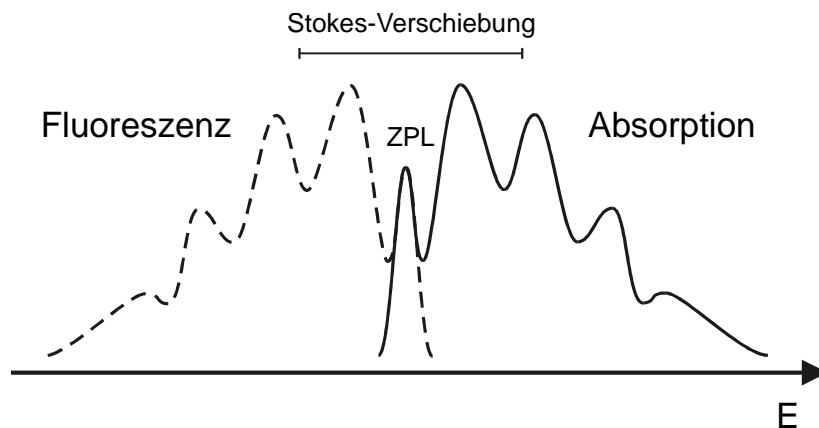


Abb. 2 Skizzierte Spektren mit Schwingungsstruktur in Emission und Absorption.

Das Verhältnis der Fläche unter der ZPL ( $I_{ZPL}$ ), die der dort konzentrierten Oszillatorstärke entspricht, zur gesamten Fläche des Spektrums ( $I_{ZPL} + I_{PW}$ ) ist der Debye-Waller-Faktor  $\alpha_{DW}$ ,

$$\alpha_{DW} = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{PW}} \quad , \quad Gl. 7$$

der im allgemeinen temperaturabhängig ist und die sich mit der Temperatur verändernde Elektron-Phonon-Kopplung widerspiegelt. Ein weiteres Maß für die Elektron-Phonon Kopplung ist der Huang-Rhys-Faktor  $S$ ,

$$\alpha_{\text{DW}} = \exp(-S) , \quad \text{Gl. 8}$$

der die mittlere Anzahl von Phononen angibt, die bei einem Übergang im Maximum der Phononenseitenbande angeregt werden.

Die Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen ist eine Spektroskopie der Nullphononlinien, wenn sich durch die schwächer werdende Elektron-Phonon-Kopplung ein großer Teil der Oszillatorstärke auf die ZPL konzentriert. Die ZPL ist eine Lorentz-Linie

$$g(\omega) = \frac{2I_{\text{ZPL}}}{\pi} \frac{\gamma_{\text{hom}}}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_{\text{hom}}^2} \quad \text{Gl. 9}$$

( $g$ : Linienformfunktion,  $\omega$  und  $\omega_0$ : Abfragefrequenz und Mittenfrequenz der ZPL)

mit einer homogenen Breite  $\gamma_{\text{hom}}(T)$  des Übergangs, die von den Relaxationszeiten des Übergangs bestimmt wird:

$$\gamma_{\text{hom}} = \frac{1}{\pi T_2(T)} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \right) = \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{nr}}(T) + \gamma_{\text{deph}}(T) . \quad \text{Gl. 10}$$

Dabei ist  $T_2$  die gesamte Dephasierungszeit und  $T_2^*$  die reine Dephasierungszeit, die den Linienbreitenanteil  $\gamma_{\text{deph}}$  erzeugt.  $T_1$  ist die Lebenszeit des angeregten Zustandes, die Beiträge von strahlenden (Linienbreitenanteil  $\gamma_{\text{rad}}$ ) und nichtstrahlenden ( $\gamma_{\text{nr}}$ ) Relaxationsprozessen enthält.

$T_2^*$  ist bestimmt von Wechselwirkungen mit den Gitterschwingungen der Umgebung und lokalen Phononenmoden. Die meisten Dephasierungsprozesse (sowie auch die nichtstrahlenden Prozesse) sind stark temperaturabhängig und damit ist nach Gl. 10 auch die homogene Linienbreite temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur sind Bulk-Spektren meistens von der homogenen Linienbreite bestimmt, wenn die schnelle Dephasierung die homogene Linienbreite größer werden läßt, als es die Verteilung der Übergangsfrequenzen durch lokal unterschiedliche Umgebungen ist.

Die gesamte Oszillatorstärke, verteilt auf Phononenseitenbande und ZPL, ist temperaturunabhängig, wenn strahlungslose Prozesse vernachlässigbar sind.

Die Lebenszeit  $T_1$  wird von den strahlenden und nichtstrahlenden Relaxationsraten  $k_{\text{rad}}$  und  $k_{\text{nr}}$  aus dem angeregten Zustand bestimmt:

$$T_1^{-1} = k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}} = k_{\text{f}} . \quad \text{Gl. 11}$$

$k_{\text{f}}$  ist das zusammengefaßte Maß für den spontanen Populationsabbau im angeregten Zustand.

Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_f$  ist das Verhältnis aus den Anteilen der strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsprozesse:

$$\Phi_f = \frac{k_r}{k_{nr} + k_r} \quad \text{Gl. 12}$$

und liegt für die meisten wichtigen Fluoreszenzfarbstoffe (und das in späteren Kapiteln verwendete Terrylen und das N-V Zentrum) nahe eins.

Ein detailliertes Energieniveau-Diagramm eines typischen organischen Moleküls wie es in der Einzelmolekülspektroskopie studiert wird, ist in Abb. 3 skizziert.

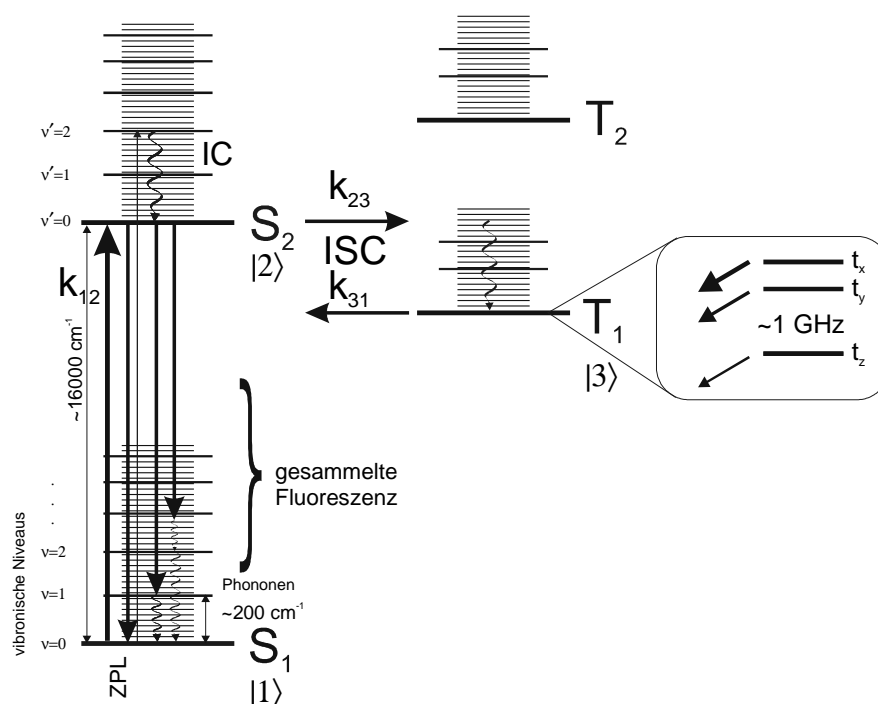


Abb. 3 Das Energieniveau-Diagramm, auch Jablonski Diagramm, eines typischen organischen Moleküls<sup>94</sup>.

Die Phononenmoden sind als dünne Linien skizziert, die ein energetisches Quasi-Kontinuum über den rein elektronischen Zuständen bilden. Die vibronischen Zustände sind exemplarisch mit ihren Quantenzahlen  $v$  numeriert, wie es auch in Abb. 1 benutzt wurde. Die Wellenlinien symbolisieren die strahlungslosen Übergänge der internen Konversion.

Neben dem Anregungssystem zwischen den Singulettzuständen  $S_1$  und  $S_2$  besitzen die meisten organischen Farbstoffmoleküle einen Zustand der Triplett-Manigfaltigkeit  $T_1$  (Gesamtspin  $S=1$ ), der energetisch zwischen Grund- und Anregungszustand  $S_1$  und  $S_2$  liegt. Ein Übergang aus dem Singulett- in das Triplettssystem (*intersystem crossing* - ISC) ist mit dem Umklappen eines Spins verbunden und dadurch spinverboten. Durch Spin-Bahn-Kopplung entsteht aber eine endliche Wahrscheinlichkeit für einen Spin-Flip und damit für einen Übergang. Die geringe Wahrschein-

lichkeit bedingt die relativ langsamen Übergangsraten. Das ISC zurück in den Grundzustand kann strahlend als Phosphoreszenz oder nichtstrahlend erfolgen.

Der Einschub zeigt die Triplett-Nullfeldaufspaltung und die zur Erklärung des ODMR Effektes (optisch detektierte Magnetresonanz) wichtigen differierenden Werte der Übergangsraten der Unterniveaus. Für die grundlegenden Aspekte der Dynamik reicht die Beschreibung durch ein Drei-Niveau-System mit dem Grundzustand  $S_1$ , dem ersten angeregten Zustand  $S_2$  mit einer Lebenszeit von einigen Nanosekunden und dem Triplettzustand  $T_1$  mit einer Lebenszeit von Mikro- bis Millisekunden. Ein solches vereinfachtes Drei-Niveau-System ist in Abb. 4 dargestellt.

### 1.3 Die Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität

Die Autokorrelationsfunktion<sup>12,13</sup> der Fluoreszenzintensität  $g^{(2)}(\tau)$  ist klassisch definiert als das zeitliche Mittel des Produkts der analogen Werte von Fluoreszenzintensitäten  $I(t)$  an zwei mit einem Abstand  $\tau$  auseinanderliegenden Zeiten, normiert auf das Quadrat der mittleren Fluoreszenzintensität:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad \text{Gl. 13}$$

Wird die Fluoreszenz mit einem Einzelphotonendetektor gemessen, entspricht  $g^{(2)}(\tau)$  der bedingten Wahrscheinlichkeit, zu einen Zeitpunkt  $t+\tau$  ein Photon zu detektieren, wenn zum Zeitpunkt  $t$  eines detektiert wurde. Ähnlich zu  $g^{(2)}(\tau)$  ist die Autokorrelation der elektrischen Feldkomponente des Lichtes  $g^{(1)}(\tau)$  definiert, so daß die Beziehung gilt:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2. \quad \text{Gl. 14}$$

Die Emissionsdynamik von fluoreszierenden Molekülen mit der Autokorrelationsfunktion zu studieren, ist nur mit der Einzelmolekülspektroskopie möglich. Tragen in einem Ensembleexperiment  $N$  Moleküle zum detektierten Fluoreszenzsignal bei, sinkt der Anteil von korrelierten Photonenpaaren im Signal mit einem Faktor  $1/N$  und wird dadurch schnell vom unkorrelierten Beitrag überdeckt. Die Korrelationsfunktion ist mit ihrer gesamten Aussage nur an einem einzelnen Molekül meßbar.

Im folgenden sollen die typischen Eigenschaften der Korrelationsfunktion eines 3-Niveau Systems beschrieben werden, durch das die meisten organischen Farbstoffmoleküle in guter Näherung beschrieben werden können. In Abb. 4 sind die benutzten Bezeichnungen für die intramolekularen Übergangsraten angegeben.



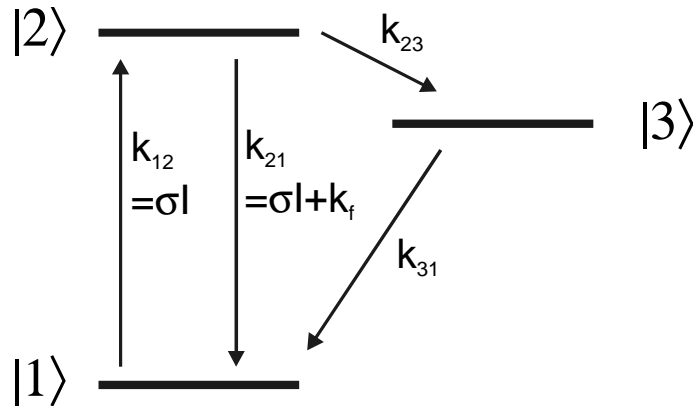


Abb. 4 Einfaches Energieniveauschema eines 3-Niveau-Systems mit den entsprechenden Übergangsraten.

Da die gemessene Fluoreszenzintensität unmittelbar proportional zur Population des angeregten Zustandes ist und die Emission eines ersten Photons das System in den Grundzustand projiziert, entspricht der Verlauf der Korrelationsfunktion direkt der durchschnittlichen zeitlichen Entwicklung der Wiederbevölkerung des angeregten Zustands ausgehend vom Grundzustand<sup>14</sup>.

Da für sehr große Zeiten keine Korrelation mehr innerhalb von Photonenpaaren besteht, geht die

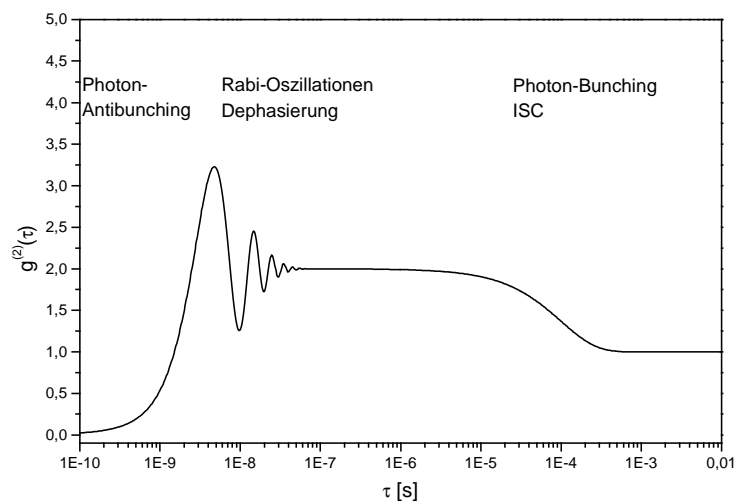


Abb. 5 Simuliertes Beispiel einer typischen Autokorrelationsfunktion eines einzelnen Moleküls.

Funktion  $g^{(2)}(\tau)$  für lange Zeiten gegen den Wert 1. Aufgrund der ausschließlich positiv definiten Beiträge  $I(t)$  gilt immer  $g^{(2)}(\tau) \geq 0$ .

Abb. 5 zeigt eine simulierte typische Autokorrelationsfunktion der Emission eines organischen Moleküls. Für sehr kurze Zeiten ( $\tau < 5$  ns im Beispiel von Abb. 5) ist  $g^{(2)}(\tau)$  vom Effekt des „photon anti-bunching“<sup>1,2</sup> bestimmt und die Korrelationsfunktion geht gegen Null für  $\tau \rightarrow 0$ . Nachdem ein Molekül ein Photon emittiert hat, kann es nicht unmittelbar darauf ein weiteres Photon emittieren. Der Pseudovektor der Populationspolarisation (ergibt sich aus der Multiplikation der

Dichtematrix mit einer der Pauli-Matrizen, siehe auch Kapitel 1.4) rotiert mit der Rabi-Frequenz  $\Omega = |\vec{\mu}_{12} \vec{E}| / \hbar$  und es muß erst ein Zeitintervall vergehen, das einer halben Periode dieser Frequenz entspricht, bis wieder eine ausreichende Wahrscheinlichkeit besteht, daß sich das Molekül im angeregten Zustand befindet.

Es schließt sich ein Zeitbereich an, in dem  $g^{(2)}(\tau)$  von Rabi-Oszillationen geprägt ist, die Besetzung des angeregten Zustandes oszilliert harmonisch. Durch die Wechselwirkung des an sich kohärent rotierenden Pseudovektors mit dephasierenden Prozessen wie der Kopplung an das Phononenbad zerfällt die Kohärenz exponentiell mit der Dephasierungsrate  $\Gamma_2$ .

Zu längeren Zeiten hin ( $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$  und länger, im Beispiel bei  $10^{-4}$  s) sind Strukturen in der Korrelation sichtbar, die durch das sogenannte „photon-bunching“ entstehen. Geht das Molekül in einen langlebigen Triplettzustand  $|3\rangle$ , ist der Anregungszyklus für die Zeitdauer der Lebenszeit dieses Zustandes unterbrochen und es entstehen Dunkelphasen in der Emission des Moleküls, Abb. 6. Diese Dunkelphasen erzeugen natürlich eine Verringerung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Photonenpaaren mit einem zeitlichen Abstand, der der Länge dieser Dunkelphasen entspricht.

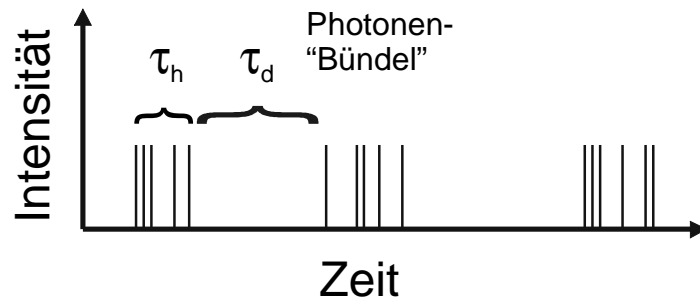


Abb. 6 Die Emission eines typischen 3-Niveau-Systems zeigt charakteristische Dunkelphasen, die Photonen werden in „Bündeln“ (bunches) emittiert

Der Verlauf der Korrelationsfunktion wird in diesem Zeitbereich durch ein exponentielles Abklingen der Form<sup>12</sup>

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + C e^{-\lambda \tau} \quad \text{Gl. 15}$$

beschrieben mit einem Kontrast  $C$  und einer charakteristischen Rate  $\lambda$ .

Dieser Zusammenhang ist eine Vereinfachung der kompletten Beschreibung der Korrelationsfunktion<sup>12</sup> und gilt nur für große Zeiten, nach denen die spontane Emission abgeklungen ist ( $k_{23}, k_{31} \ll k_f$ ) und die Kohärenz zwischen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  zerfallen ist.

Der Kontrast  $C$  entspricht dem Verhältnis aus Dunkelzeit  $\tau_d$  zu Hellzeit  $\tau_h$

$$C = \frac{\tau_d}{\tau_h} \quad \text{Gl. 16}$$

und die charakteristische Rate  $\lambda$  ist die Summe der Raten in den Dunkelzustand und zurück in den Anregungszyklus,

$$\lambda = \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_h} . \quad \text{Gl. 17}$$

Im Zeitbereich der Korrelationsfunktion  $\tau \ll k_{23}^{-1}$ , also für Zeiten, die kürzer sind als die typische Zeit, nach der das System in den Zustand  $|3\rangle$  geht, entspricht die Kinetik der eines 2-Niveau Systems, denn die Existenz des Zustands  $|3\rangle$  hat noch keinen Einfluß auf die Populationsverteilung im System. Für die Berechnung der wirksamen Übergangsrate  $p_2 k_{23} = 1/\tau_h$  ( $p_2$  ist die Populationswahrscheinlichkeit von  $|2\rangle$ ) ist demnach nicht der Langzeit-Grenzwert der Population  $p_2$ , sondern der Wert für ein entsprechendes 2-Niveau System maßgebend.

Die intensitätsabhängige Population des angeregten Zustandes ist in einem 2-Niveau System

$$p_2(I) = \frac{\sigma I}{2\sigma I + k_f} = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} . \quad \text{Gl. 18}$$

Für das 3-Niveau-System mit der intensitätsabhängigen Bevölkerung von  $|2\rangle$  und der davon abhängigen Hell-Zeit ergeben Gl. 16 und Gl. 17 mit den in Abb. 4 bezeichneten Raten

$$C(I) = \left( \frac{k_{23}}{k_{31}} \right) \frac{\sigma I}{2\sigma I + k_f} \quad \text{Gl. 19}$$

und

$$\lambda(I) = k_{31} + k_{23} \frac{\sigma I}{2\sigma I + k_f} . \quad \text{Gl. 20}$$

Die vorstehenden Gleichungen lassen sich so umschreiben, daß statt den Intensitäten am Ort des Emitters und dem Absorptionsquerschnitt nur das Verhältnis aus einer im Experiment leichter meßbaren Lichtintensität  $I$  und einer typischen Sättigungsintensität  $I_s$  bekannt sein muß:

$$C(I) = \frac{I / I_s}{1 + 2 * \frac{k_{31}}{k_{23}} I / I_s} = \frac{\lambda(I) - k_{31}}{k_{31}} \quad \text{Gl. 21}$$

$$\lambda(I) = k_{31} + k_{23} \frac{I / I_s}{1 + 2 * \frac{k_{31}}{k_{23}} I / I_s} . \quad \text{Gl. 22}$$

Im Grenzfall sehr niedriger Anregungsintensität ist die Besetzung des angeregten Zustandes klein, damit auch die Rate  $p_2 k_{23}$  und es folgt eine Dunkelphase erst nach einer sehr langen

Hellphase (in der der zeitliche Abstand zweier emittierter Photonen rel. groß sein kann). Die Dunkelzeit bleibt von der Anregungsintensität unbeeinflusst. Bei sehr hoher Anregungsintensität erreicht die Bevölkerung des angeregten Zustands ihren Maximalwert von  $1/2$  (vom Zustand  $p_1=1$  startend) und die Rate  $\lambda$  wird  $k_{31}+k_{23}/2$ .

In Tab. 1 sind die sich bei verschwindender und sättigender Anregungsintensität aus den obigen Gleichungen ergebenden Grenzwerte für Kontrast und Zeitkonstante zusammengefaßt.

	$I \rightarrow 0$	$I \rightarrow \infty$
Kontrast $C$	0	$\frac{k_{23}}{2k_{31}}$
Zeitkonstante $\lambda$	$k_{31}$	$k_{31} + \frac{k_{23}}{2}$

Tab. 1 Zusammenfassung der Aussagen der Grenzwerte von Kontrast und Zeitkonstante für verschwindende und unendliche Anregungsintensität.

Experimentell gemessen wurden die Korrelationsfunktionen in dieser Arbeit mit einer PC Einsteckkarte ALV-5000 (ALV-Laservertriebsgesellschaft mbH). Diese Karte erlaubt es, in Echtzeit die Korrelation zweier Intensitätssignale oder die Autokorrelation eines Signals über einen weiten Zeitbereich  $0.2 \mu s < \tau < 1 \text{ h}$  aufzuzeichnen.

Gemessene Korrelationsfunktionen zeigen durch den Einfluß von zusätzlichem Streulicht einen verkleinerten Wert des Kontrastes  $C$ . Das Intensitätssignal besteht in diesem Fall aus Beiträgen von Signal und Hintergrund:  $I(t)=s(t)+b$ . Durch Einsetzen in Gl. 13 und Umformen erhält man eine Beziehung, die es gestattet, bei bekanntem Hintergrundanteil den gemessenen Wert des Kontrastes  $C_{\text{exp}}$  zu korrigieren und daraus den theoretisch zu erwartenden Kontrast  $C_{\text{th}}$  zu ermitteln:

$$C_{\text{th}} = \left( \frac{s+b}{s} \right)^2 \cdot C_{\text{exp}} \quad . \quad \text{Gl. 23}$$

Die Zeitkonstante bleibt durch den Hintergrundanteil unbeeinflusst  $\lambda_{\text{exp}}=\lambda_{\text{th}}$ .

Mit Hilfe der Korrelationsfunktion läßt sich neben der Triplett-Be- und Entvölkerung die zeitliche Dynamik einer Reihe von Prozessen wie Diffusion und Rotation des Moleküls untersuchen, die die photophysikalischen Parameter des Moleküls oder allgemein die detektierte Fluoreszenzintensität modulieren.

### 1.4 Populationskinetik

Im folgenden Abschnitt soll ein einfaches Modell zur Berechnung der Populationsverteilung in einem 3-Niveau System entwickelt werden. Ein solches 3-Niveau System beschreibt die grundlegenden Eigenschaften des in dieser Arbeit besprochenen Terryllens und in leicht abgewandelter Form auch die Kinetik im N-V Zentrum des Diamants. Für die in dieser Arbeit behandelten Problemstellungen, siehe z. B. Kapitel 5.9, ist es nicht notwendig, den umfassenden Formalismus der Bloch-Gleichungen einzusetzen. Diese Vereinfachung verlangt die Vernachlässigung von Kohärenzen zwischen Zuständen und ermöglicht die Vereinfachung der Dichtematrix, deren Nebendiagonalelemente so sämtlich null sind, auf Bevölkerungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände, die hier mit  $p_i$  ( $i$  der Index des angesprochenen Zustands) bezeichnet werden sollen. Anregungs- und Relaxationsprozesse werden von Übergangsraten  $k_{ij}$  (von Zustand  $i$  zu Zustand  $j$ ) bestimmt, die Einstein-Koeffizienten entsprechen. Mit der Intention, Langzeitgrenzwerte der Populationen zu berechnen, sind obige Vereinfachungen gerechtfertigt.

Die zeitliche Entwicklung der Population in einem 3-Niveau-System nach Abb. 4 folgt den Differentialgleichungen

$$\begin{aligned}\dot{p}_1 &= -k_{12}p_1 & + k_{21}p_2 & + k_{31}p_3 \\ \dot{p}_2 &= k_{12}p_1 & - (k_{21} + k_{23})p_2 & \\ \dot{p}_3 &= & k_{23}p_2 & - k_{31}p_3\end{aligned}\quad \text{Gl. 24}$$

mit der zusätzlichen Erhaltungsbedingung

$$p_1 + p_2 + p_3 = 1 . \quad \text{Gl. 25}$$

Dabei wird die Anregungsrate vom Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma$  und der Leistungsdichte  $I$  bestimmt:  $k_{12} = \sigma I_A$ . Die Zerfallsrate entsteht aus den Beiträgen von induzierter Emission (äquivalent zur Anregungsrate) und spontaner Emission:  $k_{21} = \sigma I_A + k_f$ . Die Leistungsdichte (angegeben in Photonen/Fläche/Zeit) ist im Experiment immer proportional zu einer Gesamtleistung  $I_p$ , die auf das Probengebiet fokussiert wird:  $I_A \propto I_p$ .

Den Langzeit-Grenzwert der Populationen, d.h. die mittlere Besetzungsdichte im Gleichgewicht, erhält man, indem man im obigen Gleichungssystem die Relaxation aller Austauschprozesse voraussetzt, d.h.  $\dot{p}_i = 0$ . Damit läßt sich das Gleichungssystem auflösen und man bekommt z. B. für die anregungsabhängige Population des angeregten Zustandes im stationären Fall

$$p_2(I) = \frac{\sigma I_A}{\sigma I_A \left( 2 + \frac{k_{23}}{k_{31}} \right) + k_f + k_{23}} . \quad \text{Gl. 26}$$

Aus dieser Gleichung ist auch der Grenzwert der Bevölkerung von  $p_2$  für unendliche Anregungsleistung zu ermitteln. Setzt man  $\sigma I_A \gg (k_f, k_{23})$ , ergibt sich

$$p_{2\infty} = \frac{1}{2 + \frac{k_{23}}{k_{31}}} . \quad \text{Gl. 27}$$

im Vergleich zu einem festen Wert von  $p_{2\infty}=1/2$  für den Fall eines 2-Niveau-Systems.

Die Emissionsrate  $R_E$  des Emitters ist direkt proportional zu  $p_2$  :

$$R_E = k_f p_2 \Phi_f . \quad \text{Gl. 28}$$

Mit der Detektionseffizienz  $\alpha_{\text{det}}$  multipliziert, erhält man aus diesem Ergebnis die detektierte Rate  $R$ .

Um die Sättigung der Fluoreszenz mit steigender Anregungsintensität allgemein beschreiben zu können, kann Gl. 26 mit Gl. 28 in die Form<sup>15</sup>

$$R = R_\infty \frac{I_p}{I_p + I_s} \quad \text{Gl. 29}$$

umgestellt werden. Damit sind alle intramolekularen Raten durch makroskopisch meßbare Größen ersetzt.  $I_s$  ist dabei die charakteristische Sättigungsintensität und  $R_\infty$  die Zählrate, die bei unendlicher Anregungsleistung gemessen werden würde. Bei einer Anregungsleistung von  $I_p=I_s$  erhält man gerade die Hälfte der Fluoreszenzrate vom Grenzfall unendlicher Anregungsleistung.

## 1.5 Einzelmoleküldetektion

Durch zufällige Schwankungen der Umgebung eines jeden Moleküls in einem Ensemble streut die energetische Lage des elektronischen Überganges um einen mittleren Wert, wie es in Abb. 7 skizziert ist. Die spektrale Information des einzelnen Emitters wird damit von der inhomogenen Verteilung der einzelnen Resonanzen überdeckt. Bei den Systemen, bei denen photogetriebene Veränderungen induzierbar sind, ist es möglich, mittels spektralen Lochbrennens die Form der einzelnen Absorptionslinie zurückzugewinnen<sup>16,17</sup>.

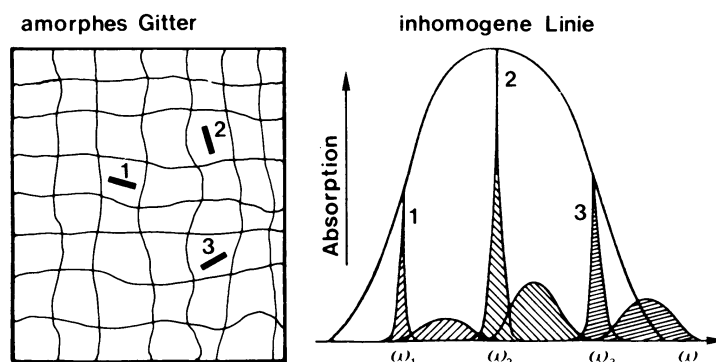


Abb. 7 Durch lokal unterschiedliche Umgebungen streuen die spektralen Positionen der einzelnen Moleküle und man findet als Summe der Beiträge die Linienform der inhomogenen Verbreiterung<sup>18</sup>

Erreicht man es, durch Steigerung der Detektionsempfindlichkeit die Konzentration in der Probe stark senken zu können, wird man beobachten, daß die glatte, meist Gauss-Kurve der inhomogenen Linie in eine statistische Struktur aufbricht. Diese Struktur ist nicht zufälliges Rauschen der Detektion, sondern wiederholbar und repräsentiert die individuellen energetischen Positionen der Moleküle. Die Beobachtung dieser statistischen Feinstruktur, Abb. 8, ist ein erster Schritt zur Detektion einzelner Moleküle. Die Machbarkeit, die statistische Feinstruktur im Spektrum eines stark verdünnten Ensembles nachzuweisen, wurde zuerst 1987 von Moerner und Carter<sup>19</sup> demonstriert.

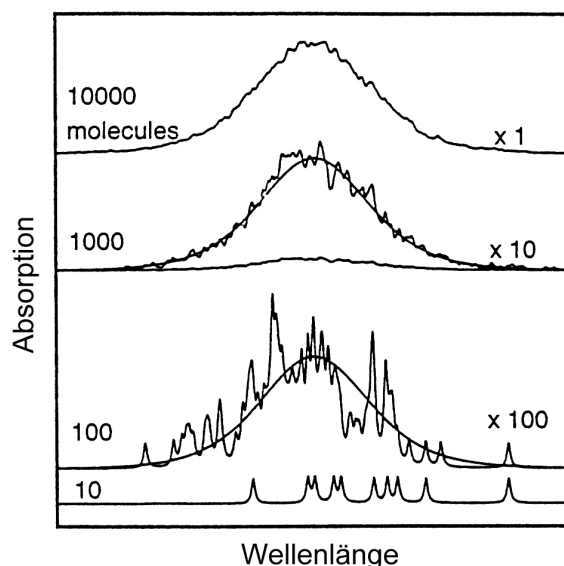


Abb. 8 Eine numerische Simulation des Überganges von der inhomogen verbreiterten Linie über eine Linie mit statistischer Feinstruktur bis zur Auflösung einzelner Moleküle durch Verringerung der Konzentration in der Probe. Die Anzahl der beitragenden Moleküle und die notwendige Skalierung ist jeweils angegeben.<sup>137</sup>

In einem Versuch mit aufwendiger Hintergrundunterdrückung gelang es, die kleine Signaländerung durch die Absorption von Pentacen in p-Terphenyl nachzuweisen. Zwei Jahre später gelang Moerner und Kador der Nachweis<sup>85</sup> eines einzelnen Moleküls am gleichen System ebenfalls mit

einer Absorptionsmethode. 1990 detektierten Orrit und Bernard<sup>86</sup> einzelne Pentacen-Moleküle mit Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie. Aufgrund des sehr viel besseren S/N-Verhältnisses hat sich diese Methode zum Standardwerkzeug auf diesem Gebiet entwickelt.

Die Steigerung der Selektivität bis zur Adressierung nur eines Moleküls kann im Prinzip auf drei Wegen geschehen, die meist in Kombination benutzt werden. Es sind das die räumliche, die spektrale und die zeitliche<sup>20</sup> Selektion. Bei durch die Lebensdauer bestimmten Linienbreiten von einzelnen Molekülen, die bei tiefen Temperaturen bis herab zu wenigen Megahertz betragen können, ist es leicht möglich, mit einem schmalbandigen Laser ein einzelnes Objekt zu selektieren. Mit der räumlichen Selektion, die eine Reduzierung der Anzahl der Moleküle im Detektionsvolumen bedeutet, ist direkt auch das erreichbare Signal/Untergrund-Verhältnis verbunden. Die Reduzierung der Konzentration und des Interaktionsvolumens sind nicht gleichwertig, wenn man bedenkt, daß neben dem eigentlichen Signal, je nach räumlicher Auflösung, auch der Untergrund von etwa  $10^{10}$  Matrix-Molekülen detektiert wird. Eine Verringerung des angeregten Volumens hilft, das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die optische Nahfeldmikroskopie ermöglicht die kleinsten Detektionsvolumina die optisch zugänglich sind.

An den experimentellen Aufbau eines Einzelmolekülexperimentes ergeben sich folgende Forderungen:

- Die Detektionseffizienz ist zu maximieren, das betrifft die Quantenausbeute des Detektors, die Reflektionsverluste an allen Oberflächen, Verluste durch die Filterkennlinie, die numerische Apertur der Lichtsammeloptik.
- Reduktion des Detektionsvolumens zur Verringerung des Untergrundsignales. Der Untergrund hat verschiedene weitere Quellen: Moleküle, die sich außerhalb des Fokus' befinden, Ramanstreuung und Fluoreszenz im Trägermaterial und reflektiertes Anregungslicht, das die Filter passiert.
- Ein Detektor mit sehr geringem Dunkelrauschen wird benötigt.
- Die Anregungsleistung sollte möglichst hoch sein um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, dabei sollte sie aber unterhalb der Sättigungsintensität des Moleküls bleiben.

auch das Molekül/Matrix System muß einige Bedingungen erfüllen:

- Maximaler Absorptionswirkungsquerschnitt; äußert sich im Vorhandensein einer ZPL eines erlaubten elektronischen Überganges und einem hohen Debye-Waller-Faktor.
- Die Fluoreszenz-Quanten-Ausbeute und die Sättigungsintensität müssen möglichst groß sein. Eine niedrige Bevölkerungsrate und eine kurze Lebensdauer von metastabilen Zuständen sind für eine hohe Sättigungsintensität erforderlich. Eine hohe Quantenausbeute bedingt eine geringe Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge.



- Das System sollte eine hohe Photostabilität aufweisen, damit eine maximale Anzahl an Photonen in einer langen Akkumulationszeit gesammelt werden kann.

Sowohl die Fernfeldmikroskopie, als konfokale<sup>21</sup> sowie als Weit-Feld-Mikroskopie<sup>22,23</sup>, wie auch die Nahfeldmikroskopie<sup>24,25,26</sup> wurden soweit entwickelt, daß mit ihnen Einzelmolekül-Untersuchungen möglich sind. Die Detektion einzelner Moleküle wurde bereits demonstriert in strömenden Medien<sup>27</sup>, in Gels<sup>28</sup> und Membranen<sup>29</sup>, in organischen Kristallen<sup>30</sup> und auf Oberflächen<sup>2</sup>. Auf diese Weise wurde unter anderem die Dipolorientierung der Moleküle<sup>31,32</sup>, die Kosinus-Abhängigkeit der Absorption und Emission von der Polarisierungsrichtung<sup>100,33</sup>, der Energietransfer zwischen zwei Molekülen<sup>34</sup> und die Messung der strahlenden Lebensdauer<sup>35,36</sup> gezeigt.

## 2 Optische Nahfeldmikroskopie bei Raumtemperatur

### 2.1 Die Entwicklung der Nahfeldmikroskopie

Die der optischen Nahfeldmikroskopie (*near-field scanning optical microscopy* NSOM) zugrundeliegende Idee geht zurück auf das Jahr 1928 und E. H. Synge<sup>37</sup> und hat das Ziel, die Limitierung der optischen Auflösung auf den Größenmaßstab von  $\lambda/2$  zu umgehen (näheres zum Auflösungslimit optischer Abbildung findet sich in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2). Synge beschreibt diese Möglichkeit so: ein kleines Loch in einer undurchsichtigen Platte wird in direkten Kontakt mit der zu untersuchenden Oberfläche gebracht. Licht, das auf die Platte fällt, passiert dieses Loch und bekommt die Eigenschaften der Probenregion aufgeprägt, die sich genau vor dem Loch befindet, auch wenn dieses Loch nur einen Bruchteil der Lichtwellenlänge als Durchmesser hat. Die Auflösungserhöhung muß mit einem Verlust an Lichtintensität erkaufte werden, denn ist die Apertur kleiner als die halbe Lichtwellenlänge, ist die Transmission jenseits des *cut-off* und das durchtretende Licht wird stark gedämpft.

Dieses Experiment war mit optischen Frequenzen in den 20er Jahren durch seine Anforderungen an die Steuerung und Bewegung einer solchen Struktur mit der nötigen Auflösung nicht durchführbar. 1972 zeigten Ash und Nichols<sup>38</sup> Abbildung mit Nahfeldauflösung von  $\lambda/60$  mit Mikrowellenfrequenzen, mit denen die Positionierungsanforderungen relativ einfach sind.

Versuche zur Demonstration der Möglichkeit der sub- $\lambda$  Kontakt-Replizierung mit Licht<sup>39</sup> (1981) zeigen das neu aufkommende Interesse an der Nutzung von Licht nicht nur zur Abbildung sondern speziell auch zur Mikrofabrikation und -modifikation unterhalb des klassischen Auflösungslimits.

Erst die Etablierung der Nano-Positionierungstechnik des STM<sup>4</sup> (1982) machte es möglich, eine kleine Apertur in der Nähe einer Oberfläche zu halten und damit die Oberfläche abzutasten. 1984 stellten Pohl et al.<sup>40</sup> dann das erste optische Nahfeldmikroskop vor. Die erste NSOM Sonde war eine mit Aluminium metallisierte Quarz-Kristall Spitze die mittels Tunnelstrom-Abstandsregelung in unmittelbarem Abstand zur Probe gehalten wurde. Eine scharfe Spitze mit Radien um 30 nm wurde mit anisotropem Ätzen des orientierten Quarzkristalls erzeugt. Die demonstrierte Auflösung von  $\lambda/20$  ist bis heute ein selten erreichter Wert. Eine umfangreiche Übersicht über die Nahfeldoptik ist z. B. in Ref. /41, 42, 43/ zu finden.

Außer der erhöhten optischen Auflösung bietet die Nahfeldmikroskopie noch den Vorteil, daß simultan zum optischen Bild auch ein Topografiebild der Oberfläche gewonnen wird. So ist die Korrelation von lokaler Struktur und spektroskopischer Aussage möglich. Andererseits ist es von

Nachteil, daß die optische Abbildung streng auf Oberflächen begrenzt ist, die Bildfeldtiefe und der Arbeitsabstand betragen nur wenige Nanometer. Allein durch die Nähe der abtastenden Sonde können die photophysikalischen Parameter einzelner Moleküle gegenüber dem ungestörten Fall verändert werden, da ein Energietransfer zum Metallcoating der Spitze möglich ist und andererseits durch den Cavity-Effekt und Resonanz die Lebensdauer der Zustände des Moleküls beeinflusst wird<sup>101</sup>.

Die Nahfeldmikroskopie hat sich in den letzten Jahren als hilfreiches Werkzeug für die sub-Wellenlängen Mikroskopie und Spektroskopie<sup>44,45</sup> erwiesen, mit dem die Sensitivität zur Untersuchung einzelner Moleküle<sup>82</sup> erreichbar ist. Neben einzelnen Molekülen wurden mit der Nahfeldmikroskopie auch Messungen an Aggregaten<sup>46,47</sup> von Molekülen und an Festkörpersystemen<sup>48,49,50</sup> gemacht. Es wurde auch nachgewiesen, daß das Nahfeldmikroskop zur nano-Strukturierung von Polymeren und Photoresisten<sup>51,52</sup> durch die Lichteinwirkung selbst und durch forcierte Wärmeentwicklung dienen kann.

Die Vorteile der Nahfeldmikroskopie sollten in unserer Arbeitsgruppe die Einzelmolekülspektroskopie erweitern, die bis dahin nur ohne bildgebende räumliche Auflösung möglich war.

## **2.2 Nahfeldsonden**

Nach einem Patent von Betzig<sup>53</sup> werden als Nahfeldsonden heute fast ausschließlich zugespitzte Singlemode-Lichtleitfasern benutzt, mit dem Vorteil, das Lichtkopplung des Nahfeldmikroskops nicht mit einem Freistrahle erfolgen muß, sondern die flexible und mit vielen Komponenten kommerziell erhältliche Glasfasertechnik benutzt werden kann. Kern und Mantel dieser Lichtleitfasern bestehen aus Quarzglas, der Kern mit einem Durchmesser von 3-4 µm ist mit GeO<sub>2</sub> zur Erzielung eines etwas höheren Brechungsindex dotiert. Mit dem Mantel, der einen Außendurchmesser um 125 µm hat, werden die evaneszenten Felder, die den Kern umgeben, vom Kontakt mit äußeren Einflüssen abgeschirmt. Um nur eine kleine Öffnung an der vordersten Spitze zu erhalten, bedampft man die Fasern schräg mit Aluminium, so daß der Apex abgeschattet wird und eine Öffnung von 50 -100 nm bleibt. Es haben sich zwei Wege durchgesetzt, eine scharfe Spitze an das Ende einer Glasfaser zu präparieren, die im folgenden kurz erläutert werden sollen.

Taucht man das Faserende in ein mit einer Ölschicht bedecktes Flußsäurebad, bildet sich ein Öl-Meniskus an der Faserwandung hinauf. Während die Flußsäure das Quarzglasmaterial abträgt, folgt der Meniskus dem schlanker werdenden Faserschaft und schirmt die darüberliegende Faser vom weiteren Ätzen ab. Der Ätzprozeß stoppt automatisch, wenn die nun kegelförmige Spitze

vollständig in der Ölschicht ist. Die Viskosität und die Benetzungseigenschaften des Öls steuern die Ausbildung der Spitzenform. Das Ätzen benötigt mit  $\frac{1}{2}$  bis 1h relativ viel Zeit.

Die zweite Möglichkeit ist, die Faser durch Laserheizung oder eine Heizwendel bis zur Erweichung zu erhitzen und durch anschließendes Strecken bis zur Durchtrennung die zähflüssige Stelle zur Spitze zu verjüngen. Hierzu wurde das Gerät der Firma Sutter, ein für Glasfasern modifizierter Mikropipettenzieher P-2000, benutzt. Mit dem integrierten CO<sub>2</sub>-Laser (10,6  $\mu\text{m}$  Wellenlänge, 10 W cw-Leistung) wird die Faser erhitzt und mit programmgesteuerter Motorkraft auseinandergezogen. Weitere Parameter wie Laserleistung, Verzögerungszeiten und das Warten auf die zähflüssige Verformung der Faser sind programmierbar und erlauben in einem weiten Bereich die Beeinflussung der Spitzenform.

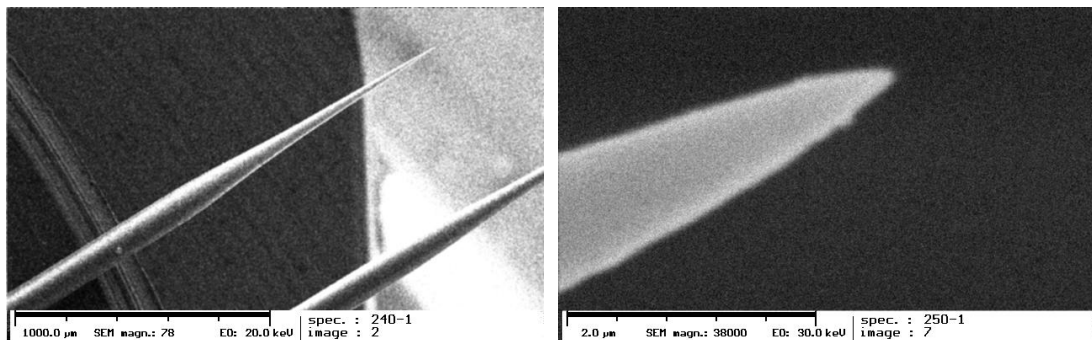


Abb. 9 Zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen einer gezogenen Glasfaser Spitze, die gesamte Länge des verjüngten Bereiches im linken Bild ist etwa 1 mm, der Durchmesser an der Spitze, rechtes Bild, beträgt etwa 100 nm

Im Vergleich der beiden Verfahren zeigt sich, daß es von Vorteil für den Lichtdurchsatz der fertigen Faser ist, daß im Ätzverfahren der Faserkern seinen Durchmesser bis wenige  $\mu\text{m}$  vor dem Ende der Spitze behält, und das Licht bis sehr weit vorn geordnet geführt wird. Beim Ziehen der Faser wird der Kern proportional mit dem Außendurchmesser dünner und das Licht wird einige hundert  $\mu\text{m}$  vor der Spitze den Kern verlassen. Die Oberfläche einer geätzten Spitze ist generell rauher und ungleichmäßiger als die einer gezogenen Spitze, das wirkt sich deutlich bei der Schrägbedampfung der Fasern aus, denn die Unebenheiten schatten Gebiete von der Bedampfung ab und es entstehen Löcher, an denen das Licht seitlich aus der Faser tritt. Derartige Spitzen sind dann unbrauchbar, weil das Streulicht den Signaluntergrund erhöht.

Aluminium wird als Bedampfungsmaterial verwendet, da es mit 12 nm die geringste Eindringtiefe für Licht zeigt. An der Begrenzung der Apertur bestimmt die Eindringtiefe die maximale Auflösung, da die Öffnung nicht schärfer definiert werden kann. Um die Haftung des Aluminiums auf dem Glas zu verbessern, können als Haftvermittlerschicht wenige nm Chrom aufgebracht sein. Die Oxidation des Aluminiums wiederum kann mit einer Deckschicht Gold verhindert werden.

Die Transmission des Lichts durch eine sub-Wellenlängen Öffnung verhält sich etwa wie die 4. Potenz des Durchmessers. Von dem in die Faser eingekoppelten Licht ist im Fernfeld nach der Spitze nur ein Anteil von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  zu detektieren, wenn der Öffnungsdurchmesser 100 nm beträgt. Leider kann dieser Verlust nicht unbegrenzt durch eine Erhöhung der eingekoppelten Leistung kompensiert werden, da schon bei etwa 5 mW die Temperatur der Spitze so hoch wird<sup>54,55</sup>, daß die Metallisierungsschicht zerstört wird. Zudem führen solche hohen Temperaturen auch zu unvorhersehbaren Veränderungen und Zerstörungen der Probe. Der gleiche Faktor von  $10^{-6}$  wird wirksam, wenn das Nahfeldmikroskop im *collection mode* arbeitet. Die Detektion der Fluoreszenz einzelner Moleküle ist mit einer so geringen Detektionseffizienz praktisch nicht möglich, denn von den maximal emittierten etwa  $100 \cdot 10^6$  Photonen/s könnten dann nur 100 Photonen/s gezählt werden, was für eine sinnvolle Anwendung zuwenig ist.

### 2.3 Die Scherkraft-Abstandsregelung

Eine zentrale Bedeutung kommt im Aufbau eines Nahfeldmikroskops der Abstandsregelung zwischen Sondenspitze und Probe zu, denn die Apertur muß in einem Abstand vor der Probe gehalten werden, der möglichst kleiner als der Öffnungsdurchmesser ist, um die lokale Felderhöhung an der Spitze nutzen zu können. Wie in der Rastertunnelmikroskopie werden der Modus konstanter Höhe und konstanten Abstands unterschieden, die nicht gleichartig von Abbildungsartefakten, d. h. Übersprechen von Topografieinformation in das optische Bild, betroffen sind.

Man braucht also eine Wechselwirkung, die ein abstandsabhängiges Signal im Bereich kleiner 20 nm liefert. Die ersten NSOMs benutzten dazu den Tunneleffekt des STMs zwischen der metallisierten Spitze und einer zu diesem Zweck leitfähig beschichteten Probe. Für eine breite Anwendung ist die Notwendigkeit die Probenoberfläche mit einer wenige nm dicken Metallschicht zu bedampfen, zu restriktiv.

Speziell für die Anwendung von zugespitzten Glasfasern als Nahfeldsonden wurde von Betzig<sup>53</sup> und praktisch zeitgleich von Toledo-Crow et al.<sup>57</sup> ein Effekt gefunden, der im interessierenden Entfernungsbereich ein Signal liefert. Zu diesem Zweck wird die etwa ein- bis zwei Millimeter freistehende Glasfaserspitze zu resonanten lateralen Schwingungen angeregt, die an der äußersten Spitze eine Auslenkung erzeugen, die kleiner als die mögliche Auflösung des Geräts ist und typischerweise unter etwa 10 nm beträgt. Bewegt sich die so schwingende Spitze auf eine Oberfläche zu, wird die Schwingung zunehmend bedämpft, bis sie bei direktem Kontakt ganz aufhört. Das Verfahren hat aufgrund der die Schwingung dämpfenden Kräfte, deren genaue Natur allerdings nicht zweifelsfrei geklärt ist<sup>56</sup>, den Namen Scherkraft-Abstandsregelung (*shear force*) erhalten. Die Schwingungen der Spitze können leicht mit einem Piezo angeregt werden.

Eine weit verbreitete<sup>57,58,59</sup> Herangehensweise zur Messung der Amplitude der etwa 10 nm weiten Schwingung ist es, einen Laserstrahl (üblicherweise einen roten oder infraroten Diodenlaser) seitlich auf die Faser zu fokussieren und die Helligkeitsmodulationen im Beugungsmuster hinter der Faser mit einer Photodiode aufzufangen.

Mittels lock-in Detektion kann der Frequenzanteil auf der Anregungsfrequenz und die Phasenlage ausreichend genau bestimmt werden, um diese Größen als Abstandsmaß mit einer Genauigkeit von unter 1 nm zu benutzen.

Große Sensitivität besitzt ein Verfahren<sup>60</sup>, bei dem die Oszillation der NSOM Spitze mit einem Faserinterferometer überwacht wird. Dazu muß die Endfläche der Interferometerfaser in einem Abstand von  $\leq 1$  mm senkrecht gegen die schwingende Faser gehalten werden. Um den Arbeitspunkt auf der Mitte der Steigung der sinusförmigen Interferenzkurve zu halten, ist die aktive Regelung des Abstandes mit einem weiteren Piezoaktor notwendig. Auch bei diesem Verfahren wird zusätzliches Streulicht in die Nähe der Nahfeldspitze gebracht.

Die Benutzung eines zusätzlichen Lasers bringt einige Nachteile mit sich. Die Abtastung erfolgt immer in großer Nähe zur lichtemittierenden Spitze. Das Streulicht des Abtastungslasers muß deswegen aus dem detektierten Lichtsignal herausgefiltert werden. Da zur Fluoreszenzdetektion Rot-Pass-Filter benutzt werden, ließen sich blaue Wellenlängen, die leider nicht gleichwertig mit Laserdioden zu erzeugen sind, zur Scherkraftabtastung automatisch mit herausfiltern. Da die roten und infraroten Wellenlängen leicht mit dem Stokes-verschobenen Fluoreszenzlicht zusammenfallen, ist das Streulicht gerade für spektroskopische Untersuchungen störend. Weiter benötigt die Laserabtastung einen optischen Zugang in gerader Linie in dichtem Abstand über der Probe und generell zusätzlichen Justageaufwand bei jedem Spitzenwechsel. Ein besonders schwieriger Einsatzfall ist auch die Installierung eines Nahfeldmikroskops bei tiefen Temperaturen im Kryostaten, wie es von uns geplant war. Da es nicht möglich ist, Laserdiode und Photodiode mit auf wenige Kelvin abzukühlen, müßte man die Scherkraftabtastung durch die Kryostatfenster von Außen vornehmen<sup>61</sup>, das erzeugt schwierige Probleme der gegenseitigen Justage und Stabilität.

Für den Aufbau des Raumtemperatur-NSOMs wurden deswegen von Beginn an Möglichkeiten getestet, wie eine nichtoptische Scherkraftdetektion implementiert werden könnte oder zumindest der direkte Strahl des Lasers durch Glasfaseroptik ersetzt werden könnte.

## **2.4 Scherkraftdetektion mittels Glasfaseroptik**

Um die weiter unten erläuterte nichtoptische Scherkraftdetektion mit der konventionellen optischen Detektion vergleichen zu können und um ein konstruktiv flexibles Backup-System zu

haben, bei dem Laserlichtquelle und Detektor nicht in der Nähe des NSOM-Probenkopfes sein müssen (Potentieller Einsatz im Kryostaten), wurde eine Scherkraftdetektion mit Glasfaserzuführungen aufgebaut.

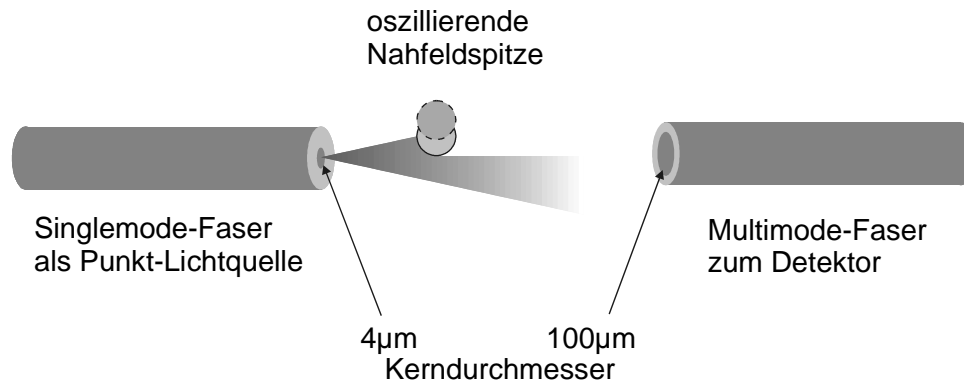


Abb. 10 Optische Scherkraftdetektion mit Glasfasern.

Der Kern der Singlemodefaser bildet eine quasi Punktlichtquelle in der Nähe (~2 mm Distanz) der abzutastenden Faser. Mit 4 µm Durchmesser ist der Kern der Glasfaser wesentlich kleiner als der normale Fokus eines Diodenlasers, dessen Spot ein vergrößertes Abbild der Chip-Frontfläche ist. Entsprechend scharf ist der Schattenwurf und die Beugungsmuster hinter der abzutastenden Faser. In der Zone des Helligkeitsgradienten, etwa 1 cm von der Spitze entfernt, nimmt, wie in Abb. 10 skizziert, eine Multimodefaser den modulierten Schattenwurf auf und führt das Licht zu einer Photodiode. Bei der Justage nach einem Spitzenwechsel können die beiden Fasern zueinander fixiert bleiben und werden zusammen auf die Spitze ausgerichtet.

Dieser Aufbau wurde z. B. für den Vergleich mit der nichtoptischen Scherkraftdetektion von Abb. 16 benutzt.

## 2.5 Piezoelektrische Scherkraftdetektion

Der Ausgangspunkt für die Entwicklung eines eigenen nichtoptischen Scherkraftsystems<sup>62</sup> war eine Publikation<sup>63</sup> über Scherkraftdetektion durch Messung der bei sich veränderndem Schwingungszustand der Nahfeldspitze beeinflussten Impedanz des Ditherpiezos in einer Messbrücke. Beim Aufbau eines ähnlichen Verfahrens mit Messung des Piezostromes wurde deutlich, daß der modulierte Anteil der Rückwirkung des Gesamtsystems auf den Anregungsstrom sehr klein ist.

Als Lösung bot sich an, den als Anregungsaktor benutzten Röhrchenpiezo, an dessen oberen Ende die durchgeführte Glasfaser fixiert ist, mit einem weiteren Paar Elektroden zu versehen. An diesen Elektroden kann eine Spannung abgegriffen werden, auf der der Anteil der Anregungsspannung um einen Faktor 100 reduziert ist. Die Spannung kann nach hochohmiger Vorverstär-

kung dann z. B. einem Lock-in Verstärker oder diskreten Amplituden- oder Phasendetektoren zugeführt werden. Der von der schwingenden Spitze herrührende Spannungsanteil beträgt etwa 10% des Spannungshubes über den gesamten Frequenzbereich und repräsentiert die Kraft, die von der Spitze auf ihre Halterung ausgeübt wird. Eine Herleitung dieses Zusammenhangs wird in Abschnitt 2.5.1 dargelegt. Wegen der akustischen Übertragung der Faserschwingung kann das Verfahren auch als „Piezoakustische Scherkraftdetektion“ bezeichnet werden.

Anregungsspannung und detektierte Spannung sind bei der in Abb. 11 skizzierten Beschaltung der gegenüberliegenden Segmente eines Röhrenchenpiezos bipolar.

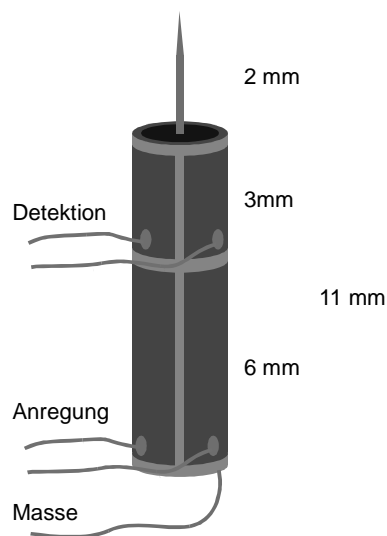


Abb. 11 Das System der piezoakustischen Scherkraftdetektion aus Ditherpiezo und Nahfeldspitze, die Segmentierung der Piezoelektroden und verwendete Maße sind angegeben.

Abb. 11 zeigt die Segmentierung des Ditherpiezos. Über das untere Elektrodenpaar wird der Piezo mit Spannungen um 20 mV zu Schwingungen angeregt, die sich auf die Faser übertragen. An den oberen Detektionselektroden ist mit Amplituden von einigen zehn Mikrovolt die Spannung abzugreifen, die den Schwingungszustand der Spitze codiert. Abb. 12 skizziert den Prinzipschaltplan zur Gewinnung eines abstandsabhängigen Signals. Ein Frequenzgenerator regt über einen Teil des Piezos die Faserspitze zu resonanten Schwingungen an. Das zweite Elektrodenpaar detektiert die mechanische Rückwirkung der Schwingung auf den Piezo. Mit einem Lock-in Verstärker wird der sich durch die Spitze/Probe Wechselwirkung ändernde Signalanteil auf der Anregungsfrequenz gemessen. Ein nachfolgender Regelkreis, in unserem Fall ein Software-PID-Regler, sorgt dafür, daß durch Nachstellen der z-Koordinate am Scanpiezo das Abstandssignal auf einem vorgewählten Niveau gehalten wird.



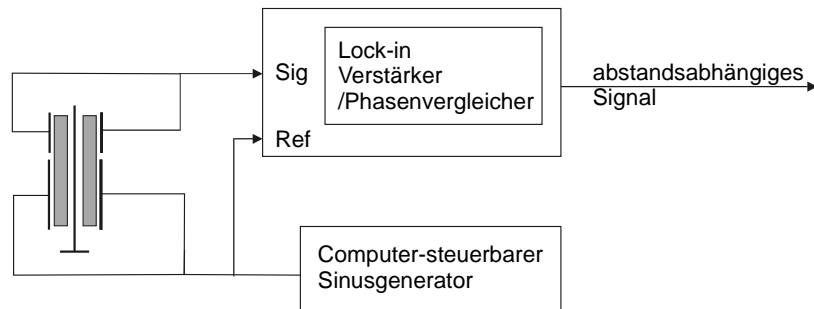


Abb. 12 Prinzipschaltbild der nichtoptischen Scherkraftdetektion.

Die auch für die optische shear force Detektion meist verwendeten Lock-in Verstärker (LIA) sind dafür bestimmt, kleine Signale einer bekannten Frequenz in einem Rauschuntergrund zu messen. Sie basieren auf der Multiplikation von Signal- und Referenzfrequenz und zeitlicher Integration über das Produkt. Der Phasenwinkel der Referenzfrequenz kann eingestellt werden, für Phasenwinkel  $0^\circ$  heißt der Ausgang des LIA X- und für  $90^\circ$  Y-Signal. Der LIA betreibt eine Art Fourieranalyse des Eingangssignals bei einer festen Frequenz. Die Integrations-Zeitkonstante bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit des Abstandssignales und gegebenenfalls der gesamten Regelschleife. Eine längere Zeitkonstante glättet natürlich das Signal und erhöht das S/N-Verhältnis. Am verwendeten LIA (PAR Model 127) wurde für den Betrieb des Nahfeldmikroskops die kleinstmögliche Zeitkonstante von 0.4 ms verwendet. Das gelegentlich verwendete Phasensignal wurde mit einem Phasenvergleichler eines PLL-ICs gewonnen.

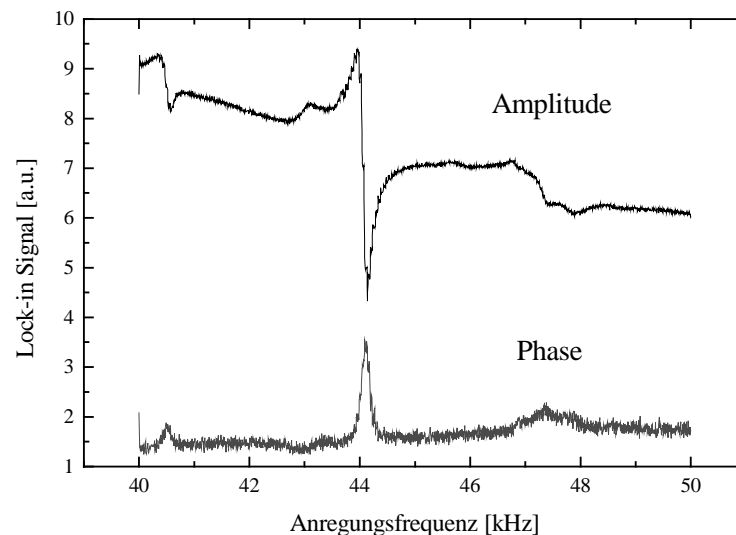


Abb. 13 Das typische Verhalten der an den Detektionselektroden gewonnenen Spannung beim Durchfahren der Anregungsfrequenz über die Faserresonanz, hier bei 44 kHz. Es wird ein Signal/Rausch-Verhältnis bis über 100 erreicht.

Theoretisch sollte die Phase eines gedämpften Oszillators schneller als die Amplitude ( $\sim 5$  ms) auf Veränderungen reagieren und dadurch höhere Scangeschwindigkeiten ermöglichen, was aber

nicht näher untersucht wurde. Die am Piezo abgenommene Spannung zeigt ein typisches frequenzabhängiges Verhalten, Abb. 13. Die obere Kurve ist am X-Ausgang des Lock-in Verstärkers gemessen und hat stets diese disperse Form. Die untere Kurve ist der Ausgang eines Phasenvergleichers zwischen Anregungsfrequenz und gemessener Spannung und hat die Form eines Peaks bei der Resonanzfrequenz der Faser. Beide Signale lassen sich zur Regelung des Abstandes benutzen. Weitere Struktur auf den Ausläufern dieser Kurve kommt von Resonanzen des Piezos selbst.

Um im strukturierten Signaluntergrund die Resonanzfrequenz der Spitze zu finden, die aus der gemessenen Länge der Spitze nur auf etwa  $\pm 5$  kHz vorausgesagt werden kann, wurden zwei einfache Methoden angewendet. Die erste, in Abb. 14 dargestellt, ist, nach dem Einkleben der Faser in ein fest mit dem Piezo verbundenes Röhrchen, mehrfach Frequenzscans durch den voraussichtlichen Bereich zu fahren. An der Stelle der Faserresonanz bildet sich mit Erhärten des Klebers die schmalere und höher werdende disperse Struktur heraus. Was dieses Bild noch zeigt, ist, daß oft zwei um einige kHz auseinanderliegende Resonanzfrequenzen beobachtet wurden. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich eine Asymmetrie des Faserquerschnitts bzw. des Flächenträgheitsmomentes der Faser, was zur Herausbildung zweier Hauptachsen mit unabhängigen orthogonalen Schwingungen führt.

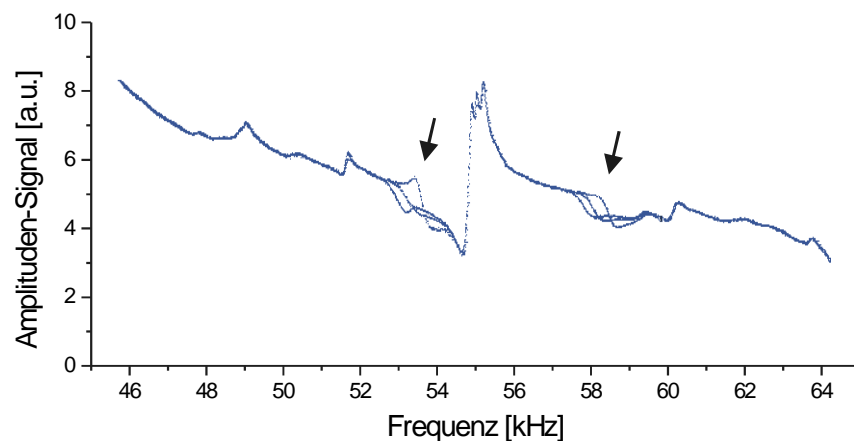


Abb. 14 Entwicklung der Resonanzfrequenz beim Aushärten des Klebers zum Befestigen der Faser, 3 Frequenzscans im Abstand von 5 min

Eine weitere Möglichkeit, die Resonanzfrequenz einer montierten Spitze zu finden, ist, die Spitze in einen Tropfen flüchtiges Lösungsmittel wie Ethanol zu tauchen, während kontinuierlich Frequenzscans aufgezeichnet werden, wobei sich ein ähnliches Bild wie in Abb. 14 ergibt.

Abb. 15 zeigt den Einfluß der sich annähernden Probenoberfläche auf die Schwingung der Spitze. Erstaunlicherweise wird die Schwingung nicht einfach bedämpft, so daß ihre Amplitude zunehmend kleiner wird, sondern die Resonanzfrequenz verschiebt sich bis zum vollen Kontakt um einige Kilohertz zu höheren Frequenzen.

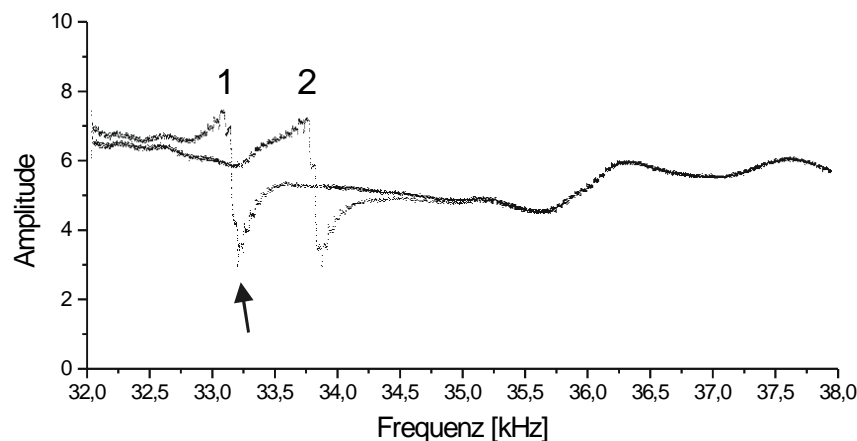


Abb. 15 Die Resonanzfrequenz der Faser verschiebt sich bei Annäherung an die Probe zu höheren Werten, die Amplitude nimmt nur relativ langsam ab. Bei im mit dem Pfeil markierten Minimum festgehaltener Anregungsfrequenz durchläuft das Signal schon bei kleinen Abstandsänderungen einen großen Hub.

Das wird verständlich, wenn man annimmt, daß der vordere, verjüngte Teil der Faser als elastische Feder eine zusätzliche rücktreibende Kraft auf den Oszillator Faserspitze ausübt, wenn er von der Probe durch seitliche Kräfte (die Scherkräfte) in seiner Bewegung behindert wird. Um den Einfluß des Spitze-Probe Abstandes möglichst sensitiv zu nutzen, wird im Betrieb des Nahfeldmikroskops die Anregung auf die in Abb. 15 mit einem Pfeil markierte Frequenz fixiert. Das Signal ist bei freier Spitze auf einem Minimum und wächst bis auf das Maximum, wenn sich die Resonanzfrequenz der Faser um wenige 100 Hz verschiebt, da sich die dispersive Struktur unter der festen Beobachtung „hindurchschiebt“.

Die endgültige Abstandsabhängigkeit des Signals (*approach curve*) ist in Abb. 16 aufgezeigt, zudem im Vergleich mit einer (fast) konventionellen optischen Abtastung. Man sieht, daß das Verhalten des Piezo-Signales praktisch identisch zum optischen Signal ist, und dieses deshalb uneingeschränkt ersetzen kann. Der Nullpunkt der Entfernungssachse ist etwas willkürlich festgelegt, da der genaue Punkt der Berührung nicht ohne weitere Maßnahmen (elektrischer Kontakt...) bestimmt werden kann. Die Entfernung, auf der das Signal abklingt, ist stark von der Probenoberfläche abhängig. Polymeroberflächen, wie das Polycarbonat in Abb. 16, erzeugen sehr lange Reichweiten bis 50 nm, Glasoberflächen dagegen Reichweiten um 10 nm und darunter. Die Polarität des Piezosignales wurde für die Darstellung umgekehrt, was aber für die verwendete flexible Software-Abstandsregelung nicht von Belang ist. Der von der Abstandsregelung zu haltende Wert des Signals wurde meist auf den Punkt von 30% Reduktion gegenüber dem Wert bei freier Spitze gesetzt.

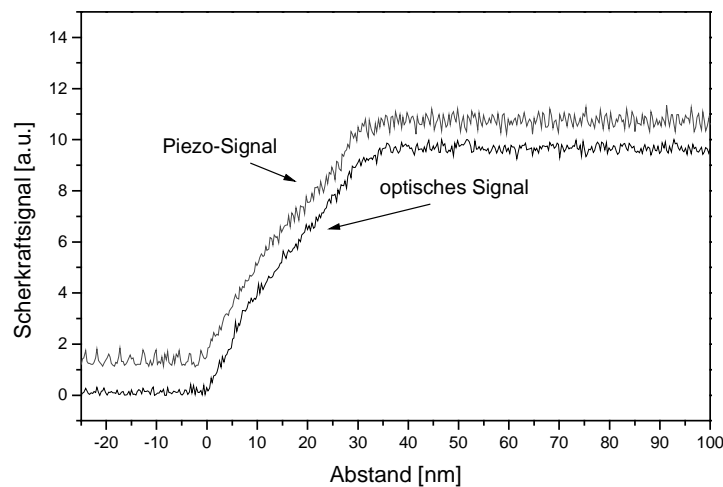


Abb. 16 Mit zwei Lock-in Verstärkern wurden die Signale von optischer Scherkraftabtastung (Glasfasern als Lichtquelle und Aufnehmer, X-Ausgang des Lock-in) und piezoelektrischer Detektion (X-Ausgang des Lock-in) bei Annäherung der Spitze gegen eine Polycarbonat-Oberfläche aufgezeichnet. Der Vergleich zeigt, daß die piezomechanische Detektion eine völlig identische Abstandsinformation liefert.

Mit dieser Technik konnte standardmäßig ein S/N Verhältnis (SNR) von 70:1 auf dem Abstandssignal erzielt werden. Aus dem SNR und der Abklinglänge des Scherkraftsignales  $z_s$  ergibt sich mit  $\Delta z = z_s / \text{SNR}$  die erreichbare Höhenauflösung  $\Delta z$  des NSOMs.

Für eine optimale Signalqualität ist es wichtig, daß die Faser sehr hart an den Ditherpiezo angekoppelt ist, um die entsprechend hohen Frequenzen zu übertragen.

Das beschriebene Verfahren ist Gegenstand einer Patentanmeldung, AZ 195 02 822.8-33. Ein ähnlicher Ansatz wurde unabhängig von J. Barenz<sup>64</sup> umgesetzt.

Eine andere Möglichkeit der nichtoptischen Scherkraftdetektion wurde von Grober und Karrai<sup>65</sup> entwickelt, die unter dem Namen *tuning-fork* Abstandsregelung bekannt geworden ist. Es wird ein Quarzresonator als schwingendes System benutzt, der normalerweise als elektronischer Taktgeber Verwendung findet und deswegen schon mit entsprechenden Kontaktierungen zum Abgriff der piezoelektrischen Spannung versehen ist.

### 2.5.1 Elastizitätstheoretische Modellierung

In diesem Abschnitt sollen die theoretischen Grundlagen dargestellt werden, mit denen sich das Verhalten des Scherkraftsystems aus Ditherpiezo und Nahfeldspitze beschreiben läßt. Spitze und Piezo lassen sich jeweils getrennt mit einem Modell der Elastizitätstheorie, dem dünnen, schwach gebogenem Stab beschreiben. Getrennt betrachten lassen sich die beiden Teile, da der Piezo mit

seiner größeren „Festigkeit“, das Flächenträgheitsmoment des Piezos ist 5 Zehnerpotenzen größer als das der Faser, als fester Haltepunkt der Faser angenommen werden kann. Der Piezo wiederum ist in einer Basis verankert, die härter als der Piezo ist und als unbeweglicher Fußpunkt gilt. Das Ziel der Rechnung soll sein, zum ersten einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Spannung an den Anregungselektroden und der mechanischen Schwingungsamplitude der Spitze herzustellen und zum zweiten den umgekehrten Weg zu beschreiben, die Signalspannung abzuschätzen, die eine in Resonanz schwingende Spitze in den Detektionselektroden induziert. Der Vereinfachung wegen wird vernachlässigt, daß sich die Faser zu einer Spitze verjüngt, das wird sich im wesentlichen nur auf den berechneten Wert der Resonanzfrequenz der Nahfeldsonde auswirken.

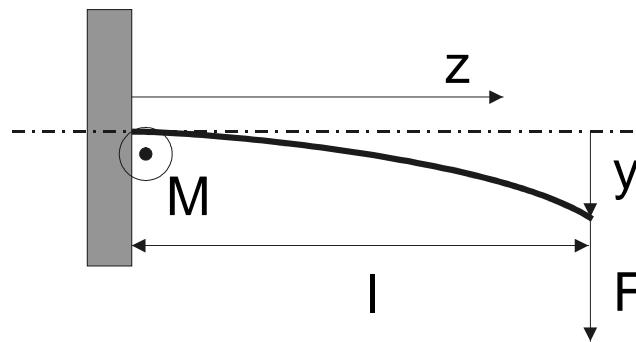


Abb. 17 Das Modell des einseitig eingespannten schwach gebogenen Stabes, mit dem sich die Bewegung von Piezo und Spitze getrennt beschreiben lassen. Die Richtungen der benutzten Koordinaten sind hier angegeben. Die Biegung des Stabes ruft ein Drehmoment  $M$  in seinem Fußpunkt hervor.

Da es sich bei der realen Bewegung von Spitze und Piezo um Auslenkungen von Nanometern auf Gesamtlängen von Millimetern handelt, ist die Bedingung der schwachen Biegung erfüllt. Durch die schwache Biegung ist ebenso anzunehmen, daß die Verformung des Querschnitts jeweils vernachlässigbar ist, man also vom Modell des dünnen Stabes ausgehen kann.

Wie in Abb. 17 skizziert, ist ein Ende des Stabes jeweils in Ort und Tangente fest mit der Halterung verbunden.

Es bedeuten

- $l$  die Länge des Stabes,
- $F$  eine am Ende angreifende Kraft
- $y$  die Koordinate, in die die Auslenkung erfolgt,
- $z$  die Koordinate in Längsrichtung des Stabes
- $x$  die Koordinate senkrecht zu  $x$  und  $y$
- $y_{\max}$  die Auslenkung am freien Ende des Stabes.

Grundlage der Beschreibung von Materialverformungen ist das Hook'sche Gesetz

$$u = \frac{\sigma}{E} \quad \text{Gl. 30}$$

das den linearen Zusammenhang zwischen den Tensoren Dehnung  $u$  und Spannung  $\sigma$  beschreibt. Die Konstante  $E$  ist das Elastizitätsmodul. Man stellt sich ein kleines würfelförmiges Volumenelement herausgegriffen vor, an dessen 6 Oberflächen tangentiale Schubspannungen und senkrechte Normalspannungen angreifen. Bei der Indizierung  $\sigma_{ik}$  steht der erste Index für die wirkende Kraftrichtung, der zweite Index für die Fläche, auf die die Kraft wirkt. Der Spannungstensor wird als symmetrisch angenommen.

Bei einer Deformation, bei der nur die Komponente  $\sigma_{zz}$  des Spannungstensors von null verschieden ist (Längenänderung), spricht man von einer einfachen Dehnung (oder Kompression), wie sie im weiteren verwendet werden soll. Somit vereinfacht sich Gl. 30 zu  $\sigma_{zz} = u_{zz}E$ . Durch den Schwerpunkt der Querschnittsflächen von Faser und Piezo geht die neutrale Fläche, in der keine Längenänderung auftritt. Der Krümmungsradius der neutralen Fläche in jedem Punkt sei  $R(z)$ . Aus geometrischen Überlegungen folgt leicht, daß für die relative Streckung außerhalb der neutralen Faser gilt  $u_{zz}(y) = y/R$ , und mit Gl. 30 auch

$$\sigma_{zz} = \frac{Ey}{R} \quad \text{Gl. 31}$$

Die Krümmung läßt sich auch darstellen als

$$\frac{1}{R} = \frac{d^2y}{dz^2} \quad \text{Gl. 32}$$

Durch eine von außen aufgeprägte Krümmung werden sich über den Querschnitt ändernde Spanningskräfte  $\sigma_{zz}(y)$  hervorgerufen, die auf die Querschnittselemente  $dA$  wirken. Es entsteht ein Drehmoment (Biegemoment)

$$M_x = \int y \sigma_{zz} dA = \frac{E}{R} \int y^2 dA = \frac{EI_x}{R} \quad \text{Gl. 33}$$

mit  $I_x$  dem Flächenträgheitsmoment für die entsprechende Querschnittsform.

Für die hier relevanten kreisförmigen (Faser) und kreisringförmigen (Piezoröhrchen) Querschnitte sind

$$I_{\text{Kreis}} = \frac{\pi r^4}{4} \quad \text{und} \quad I_{\text{Kreisring}} = \frac{\pi(r_o^4 - r_i^4)}{4} \quad \text{Gl. 34}$$

Aus Gl. 31 und Gl. 33 folgt

$$\sigma_{zz} = \frac{My}{I_x} . \quad \text{Gl. 35}$$

Damit ist die mechanische Spannung für ein gegebenes Biegemoment im Abstand  $y$  von der Achse berechenbar, wie es später zur Beschreibung der piezoelektrischen Reaktion gebraucht werden wird.

Aus Gl. 32 und Gl. 33 ergibt sich

$$M_x(z) = EI \frac{d^2 y}{dz^2} \quad \text{Gl. 36}$$

und somit eine wichtige Möglichkeit, aus der Form der Biegelinie  $y(z)$  das Biegemoment in jedem Punkt zu berechnen.

Für den Fall des einseitig eingespannten Stabes nach Abb. 17 auf den eine Punktkraft am freien Ende wirkt ergibt sich, ohne auf die genaue Herleitung dieser Lösung eingehen zu wollen, die zum Beispiel in Ref. /66/ zu finden ist, für die Auslenkung des freien Endes

$$y_{\max} = \frac{Fl^3}{3EI} . \quad \text{Gl. 37}$$

Diese Beziehung wird weiter unten zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls von Faser und Piezo genutzt. Das von diesem Stab im Fußpunkt ausgeübte Drehmoment ist  $M=Fl$ .

Um die Wirkung der auf einer ihrer Eigenfrequenzen schwingenden Faserspitze auf den sie tragenden Piezo zu berechnen, soll hier das Drehmoment hergeleitet werden, das die Faserspitze auf das freie Ende des Piezos ausübt.

Die Bewegungsgleichung für einen schwach gebogenen Stab ohne weitere Randbedingungen mit der Masse  $\rho A$  pro Längeneinheit ( $A$  ist seine Querschnittsfläche) ist

$$\rho A \ddot{y} = EI_x \frac{\delta^4 y}{\delta z^4} . \quad \text{Gl. 38}$$

Sucht man die Lösung dieser Differentialgleichung in der allgemeinen Form

$$y = y_0(z) \cos(\omega t) \quad \text{Gl. 39}$$

ergibt sich

$$\frac{d^4 y_0}{dz^4} = \kappa^4 y_0 \quad \text{mit} \quad \kappa^4 = \omega^2 \frac{\rho A}{EI_x} . \quad \text{Gl. 40}$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung ist

$$y_0 = A \cos \kappa z + B \sin \kappa z + C \cosh \kappa z + D \sinh \kappa z$$

Die Konstanten werden aus den Randbedingungen  $y=0$  und  $dy/dz=0$  bei  $z=0$  bestimmt. Als Ergebnis erhält man

$$y_0 = a \{ (\cos \kappa l + \cosh \kappa l)(\cos \kappa z - \cosh \kappa z) + (\sin \kappa l - \sinh \kappa l)(\sin \kappa z - \sinh \kappa z) \} \quad \text{Gl. 41}$$

und die Gleichung

$$\cos \kappa l \cosh \kappa l + 1 = 0 \quad , \quad \text{Gl. 42}$$

deren Lösungen die Eigenschwingungen charakterisieren.

Die ersten beiden Lösungen sind

$$\kappa l_1 = 1.875 \text{ und}$$

$$\kappa l_2 = 4.694 \quad . \quad \text{Gl. 43}$$

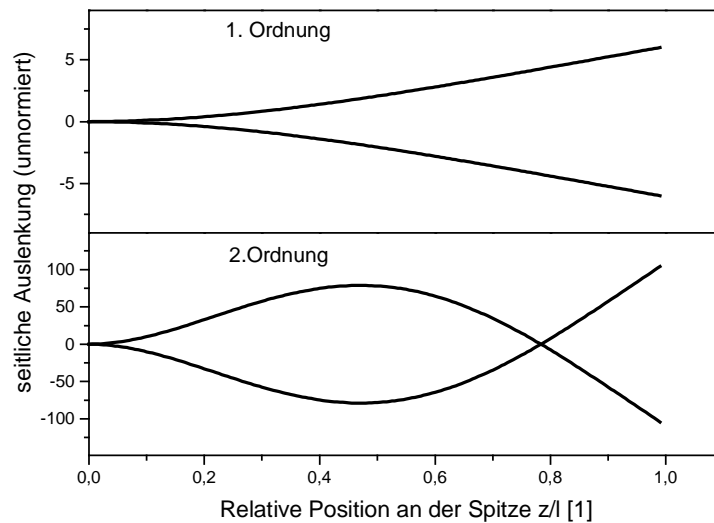


Abb. 18 Die ersten beiden Eigenschwingungen einer Faserspitze, die für die Scherkraft-Abstandsregelung benutzt werden.

In Abb. 18 ist das Aussehen der ersten beiden Eigenschwingungen (der Glasfaser) dargestellt, wie es sich aus dem Einsetzen der eben erhaltenen Lösungen in Gl. 41 ergibt.

Aus Gl. 40 und  $\omega=2\pi f$  folgt aus den Lösungen z. B. für die kleinste Resonanzfrequenz

$$f_1 = \frac{3.52}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI_x}{\rho A}} \quad . \quad \text{Gl. 44}$$

Damit sind äquivalent auch die Eigenschwingungen des Piezos zu berechnen.



Um das Drehmoment der schwingenden Spitze im Fußpunkt zu erhalten, brauchen wir nach Gl. 36 die zweite Ableitung von Gl. 39 und somit Gl. 41 nach  $dz$ .

$$y_0'' = -\kappa^2 a \{ (\cos \kappa l + \cosh \kappa l)(\cos \kappa z + \cosh \kappa z) + (\sin \kappa l - \sinh \kappa l)(\sin \kappa z + \sinh \kappa z) \} \quad \text{Gl. 45}$$

Bei Einsetzen der Bedingung  $z=0$  für den Fußpunkt reduziert sich Gl. 45 auf

$$y_0'' = -2\kappa^2 a (\cos \kappa l + \cosh \kappa l).$$

Mit den diskreten Werten für  $\kappa l$  aus Gl. 43 und Benutzung von Gl. 36 erhält man für die Amplitude der mit  $\omega_i$  oszillierenden Drehmomente der ersten beiden Schwingungsmoden

$$M_1 = \frac{aEI_x \cdot 21.35}{l^2}$$

$$M_2 = \frac{aEI_x \cdot 2407}{l^2} \quad \text{Gl. 46}$$

Der Amplitudenfaktor  $a$  muß sich aus einer Nebenbedingung ergeben. Eine Normierung auf eine bekannte Auslenkungsamplitude  $y_{\max}$  an der Stelle  $z=l$  ist dafür sinnvoll. Einsetzen von  $z=l$  und den Lösungen von Gl. 43 in Gl. 41 ergibt

$$y_{\max 1} = 6.075a$$

$$y_{\max 2} = 109.26a \quad \text{Gl. 47}$$

Das Drehmoment von Gl. 46 (im Fußpunkt der Glasfaser) wirkt auf das freie Ende des Piezos und ist als Biegemoment auf dessen ganzer Länge präsent.

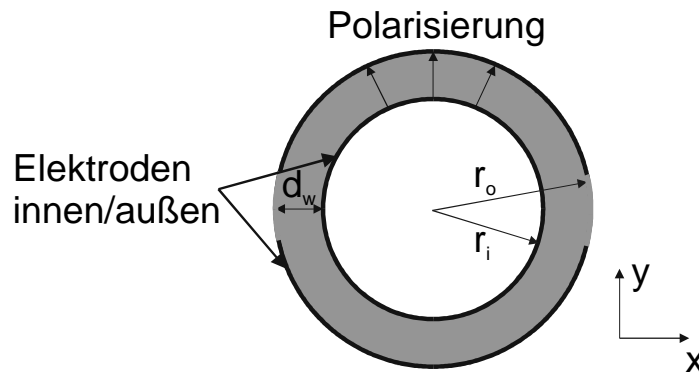


Abb. 19 Querschnitt durch den Scherkraft-Ditherpiezo mit jeweils zweigeteilter Außenelektrode für Detektion und Anregung und durchgehender Innenelektrode

Die piezoelektrischen Zustandsgleichungen erlauben es wiederum, aus einem Biegemoment und Gl. 35 die auf den Piezoelektroden induzierte Spannung zu berechnen. Die erwähnten Zustandsgleichungen sind:

$$D = dT + \varepsilon^T E \quad \text{und}$$

$$S = s^E T + dE \quad , \quad \text{Gl. 48}$$

mit

D dielektrische Verschiebung

S Dehnung

T mech. Spannung

E elektr. Feldstärke

d Piezoladungskonstante

$\epsilon$  Dielektrizitätszahl

s Elastizitätskonstante .

Die erste dieser Tensorengleichungen reduziert sich für die Gegebenheiten des Röhrenchenpiezos, Abb. 19, auf die Komponenten

$$D_3 = d_{31} T_2, \quad \text{Gl. 49}$$

denn der Piezo ist radial polarisiert, in dieser Richtung wird auch die Spannung abgegriffen, und die mechanische Spannung  $\sigma_{zz}=T_2$  wirkt senkrecht zur Polarisierung.

Gebraucht wird noch die bekannte Beziehung zwischen dielektrischer Verschiebung und elektrischer Feldstärke

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E, \quad \text{Gl. 50}$$

mit

$$\epsilon_0 = 8.8 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}.$$

In Datenblättern der Piezos findet man häufig neben den Werten von  $\epsilon_{33}=\epsilon_r$  und  $d_{31}$  die zusammengesetzte Materialkonstante

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33} \epsilon_0}, \quad \text{Gl. 51}$$

mit der direkt das elektrische Feld

$$E = g_{31} \sigma_{zz} \quad \text{Gl. 52}$$

zugänglich wird.

Um die Spannung U an den Elektroden zu erhalten, wird E mit der Wandstärke des Piezos multipliziert

$$U = d_w E. \quad \text{Gl. 53}$$

Da  $\sigma_{zz}$  mit der Entfernung von der Achse variiert, die Elektroden aber jeweils ungefähr den halben Umfang umschließen, wird sich eine mittlere Spannung an den Elektroden einstellen.

Aus Gl. 35, Gl. 52 und Gl. 53 entsteht bei der Mittelung über den Umfang

$$U = d_w g_{31} \frac{M}{I_x} \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} x d\alpha, \quad x = r \sin \alpha$$

$$U = d_w g_{31} \frac{M}{I_x} \frac{2\bar{r}}{\pi} \quad \bar{r} = \frac{r_i + r_o}{2} \quad \text{Gl. 54}$$

$r_i$  und  $r_o$  sind der innere und äußere Radius des kreisringförmigen Querschnittes des Piezos.

Als nächstes soll eine Abschätzung hergeleitet werden, die einen Bezug zwischen der an die Anregungselektroden angelegten Wechselspannung und der seitlichen Auslenkung des Piezos herstellt. Die Streckung (Kontraktion) des Piezomaterials ergibt sich wieder aus den piezoelektrischen Zustandsgleichungen, Gl. 48. Aus der zweiten dieser Gleichungen bekommt man direkt eine mechanische Verschiebung ohne eine Abhängigkeit von der Elastizität des Materials. Von den Tensoren bleibt

$$S = d_{31} E \quad \text{Gl. 55}$$

wenn keine zusätzliche mechanische Spannung von außen aufgeprägt wird.

Die über den Querschnitt sich eigentlich in Stufen verändernde Verschiebung  $S$  mittelt sich zu einer Krümmung von

$$\frac{1}{R} = \frac{2S}{r_o} \quad \text{Gl. 56}$$

Die Gesamtauslenkung am freien Ende des Piezos wird unter Verwendung von Gl. 32, Gl. 53, Gl. 55 und Gl. 56

$$y_{\max} = \int_0^l \frac{1}{R} dz^2 = \frac{l^2}{2} \frac{d_{31}}{d_w} \frac{U}{r_o} \quad \text{Gl. 57}$$

Die Auslenkung der mit dieser Amplitude angeregten resonanten Schwingung der Spitze ist nur von der Güte  $Q$  abhängig, welche alle schwer erfassbaren Energieverlustprozesse zusammenfaßt.

Im Fall der gedämpften Schwingung

$$y = e^{-\delta t} e^{i\omega t} \quad \text{Gl. 58}$$

ist die Güte  $Q$  definiert

$$Q = \frac{\omega}{2\delta} \quad \text{Gl. 59}$$

als das Verhältnis von Resonanzfrequenz zur Halbwertsbreite der Resonanz.

Im Experiment mißt man Gütefaktoren von etwa 150 bis 250. Die Resonanzüberhöhung der Spitzenauslenkung ist dann näherungsweise

$$y_{\text{Spitze}} = y_{\text{max}} Q, \quad \text{Gl. 60}$$

d.h. die vervielfachte Piezoauslenkung aus Gl. 57.

Ein für die Anwendung wichtiger Effekt ist, daß auch die Geschwindigkeit, mit der die schwingende Spitze auf Störungen (Veränderung der Bedämpfung) reagiert, eine Funktion der Schwingungsgüte ist. Mit Gl. 59 und  $\tau=1/\delta$  ist die Zeitkonstante für eine Veränderung der Schwingungsamplitude

$$\tau = \frac{2Q}{\omega}. \quad \text{Gl. 61}$$

Die Reaktionszeit des Scherkraftsignals auf eine Änderung des Abstands, die etwa 4 bis 6 ms beträgt, limitiert die mögliche Scangeschwindigkeit. Das bedeutet, die Zeit zwischen zwei benachbarten Pixeln muß größer als  $\tau$  sein.

## 2.5.2 Materialparameter und Beispiele

Um mit Hilfe der Gleichungen des Kapitels 2.5.1 das Verhalten des Scherkraftsystems berechnen zu können, werden noch zwei Materialparameter gebraucht, die nicht in Datenblättern zu finden sind, es sind dies die Werte für das Elastizitätsmodul von Glasfaser und Piezo. Mit einfachen Biegeexperimenten nach Abb. 17 und Gl. 37 wurden diese Parameter zu

$E_{\text{glas}}=71 \text{ GPa}$  und

$E_{\text{piezo}}=37 \text{ GPa}$

bestimmt. Die Kräfte wurden dazu mit einer  $\mu\text{g}$ -Waage gemessen und der Weg im Falle des Piezos mit dem Faserinterferometer (siehe 2.9).

Die für die untenstehenden Berechnungen benötigten mechanischen Maße sind:

Glasfaser:	Piezo:	
$r=62.5 \text{ }\mu\text{m}$	$r_o=1.1 \text{ mm}$	Außenradius
	$r_i=0.5 \text{ mm}$	Innenradius
	$d_w=0.6 \text{ mm}$	Wandstärke
$l=2 \text{ mm}$	$l=11 \text{ mm}$	Länge

$$\rho = 2.2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad \rho = 7.7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad \text{Dichte}$$

Die piezoelektrischen Kenngrößen sind nach dem Datenblatt:

$$d_{31} = 150 \cdot 10^{-12} \text{ C/N} \quad \text{Piezoadungskonstante}$$

$$g_{31} = -13 \cdot 10^{-3} \text{ Vm/N} \quad \text{Spannungskonstante}$$

$$\epsilon_{33} = 2000 \quad \text{rel. Dielektrizitätszahl}$$

Nach Gl. 34 sind die Flächenträgheitsmomente zu berechnen:

$$I_{\text{piezo}} = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^4$$

$$I_{\text{faser}} = 1.2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^4.$$

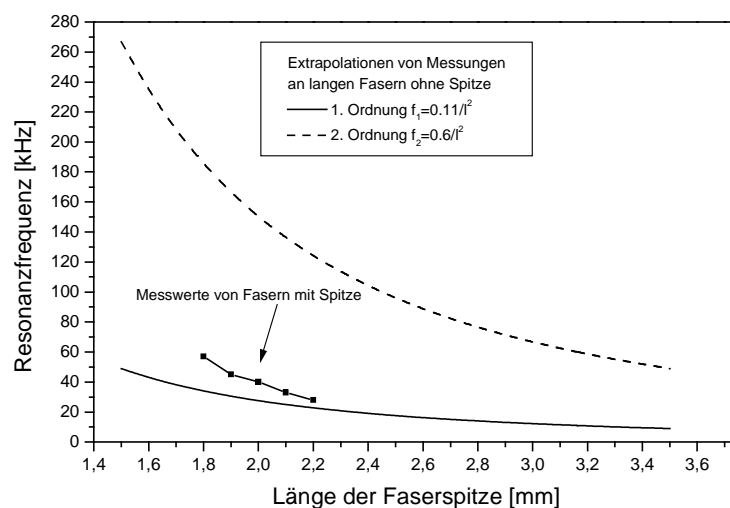


Abb. 20 Resonanzfrequenz einer Nahfeldspitze als Funktion der Länge; die Verjüngung der Spitze führt zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz gegenüber den Kurven, die an Fasern ohne Spitze gemessen wurden.

Es soll nun mit Gl. 44 die Resonanzfrequenz einer 2 mm langen Spitze berechnet werden, eine Länge, wie sie in der Praxis oft benutzt wurde. Einsetzen der obigen Werte ergibt:

$$f_1 = 24.9 \text{ kHz und}$$

$$f_2 = 157 \text{ kHz}$$

für die ersten beiden Schwingungsmoden. Die beiden errechneten Werte stimmen gut überein mit den Kurven von Abb. 20. Diese Kurven sind Fits der Funktion  $f_i \propto 1/l^2$  an Meßwerte von Resonanzfrequenzen von Fasern ohne Spitze. Für die erste Schwingungsordnung sind einige Meßwerte von Resonanzfrequenzen von verwendeten Nahfeldspitzen eingetragen, die auf den äußersten 0.5 mm bis 1 mm konisch verjüngt sind. Diese Verjüngung wirkt sich wie eine effektive

Verkürzung der Faser aus und die Frequenzen weichen nach oben von der Kurve der Fasern ohne Spitze ab.

Die typische Spannung zur Anregung der Spitzenschwingungen durch den Piezo beim Betrieb des Nahfeldmikroskops waren 20 mV. Legt man eine Elektrodenlänge von 6 mm zugrunde, ist am freien Ende des Piezos nach Gl. 57 als Vibrationsamplitude zu erwarten

$$y_{\max}=1.6 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.16 \text{ nm} .$$

Multipliziert man diesen Wert nach Gl. 60 mit einem typischen Gütefaktor der Faser von 150, errechnet sich eine Schwingungsamplitude von 24 nm. Gemessen mit dem Faserinterferometer (vgl. Kapitel 2.9) ergab sich für diese Bedingungen ein Wert von 11 nm, was zeigt, daß die entwickelten Gleichungen eine gute Abschätzung der dynamischen Vorgänge an Piezo und Spitze geben.

Die interessanteste Aufgabe ist jedoch die Berechnung der Größe des elektrischen Signals, die man mit der nichtoptischen Scherkraftdetektion erwarten kann. Eine Schwingungsamplitude von 10 nm angenommen, bekommt man mit Gl. 47 und Gl. 46 die Drehmomente

$$M_1=7.1 \cdot 10^{-9} \text{ Nm und}$$

$$M_2=4.6 \cdot 10^{-8} \text{ Nm}$$

an der Befestigungsstelle der Faser. Gl. 54 gibt dann auch schon die in den Piezoelektroden induzierten Spannungen

$$U_1=19 \text{ } \mu\text{V}$$

$$U_2=120 \text{ } \mu\text{V} .$$

An den Detektionselektroden gemessene Spannungen lagen für die erste Schwingungsordnung bei 11 nm Auslenkung an der Spitze zwischen 3 und 10  $\mu\text{V}$ . Durch Dämpfungen in der Schallleitung sind die Werte kleiner als die berechneten. Doch auch das sind Spannungen, die sich leicht messtechnisch erfassen lassen.

Bei sehr tiefen Frequenzen wird die Übereinstimmung von Berechnung und Experiment erwartungsgemäß besser, das soll folgender Vergleich zeigen. Es wurde eine Faser von 35 mm Länge am Piezo befestigt und mechanisch zu Schwingungen in der 1. Ordnung (80 Hz) mit einer Amplitude von 1 mm angeregt. Die Rechnung sagt eine induzierte Spannung von 6.7 mV voraus, das ist dicht am tatsächlich gemessenen Wert von 5 mV.

Weiterhin sieht man an den obigen Ergebnissen, daß eine Schwingung der 2. Ordnung bei gleicher Auslenkung an der Spitze ein deutlich größeres Signal erzeugen sollte. Durch die dämpfenden Eigenschaften des Piezos und der Faserbefestigung bei sehr hohen Frequenzen wird diese Aussage allerdings relativiert, so daß man in diesem Aufbau eine etwa gleiche Signalhöhe für beide Schwingungsmodi beobachtet.

## 2.6 Der optische und mechanische Aufbau

Die Nahfeldmikroskopie unterscheidet mehrere prinzipielle Lichtwege der Detektion. Es sind das der *illumination mode*, *collection mode* und der *reflection mode*. Die Hauptrolle im Nahfeldteil dieser Arbeit spielt der *illumination mode*, bei dem die zu untersuchende Probe mit der Apertur einer metallisierten Nahfeldsonde beleuchtet wird. Zudem wurden auch Versuche im *reflection mode* mit unbedampften Fasern gemacht.

Allen Modi gemeinsam ist, daß die Nahfeldspitze unter Nutzung der Scherkraftabstandsregelung in Nanometer-Abstand zur Probe gehalten werden muß. Das Fluoreszenzlicht der Probe oder auch das transmittierte Licht wird von einem Mikroskopobjektiv mit hoher Numerischer Apertur aufgesammelt, auf eine Lochblende abgebildet und das durchtretende Licht mit einem empfindlichen Detektor, wie einem Photomultiplier, detektiert. Die kleine empfindliche Fläche einer Avalanche-Photodiode (APD) als Detektor kann direkt die Lochblende ersetzen. Um die optische Interaktionszone immer auf die Lochblende abzubilden, steht die Spitze fest, und die Probe wird mit einem Piezo über die Spitze gerastert. Die Lochblende in der Detektion verringert den Anteil an Untergrundlicht, die räumliche Selektion zur Abbildung wird geschaffen durch die starke Konzentration des Lichtfeldes an der Apertur der Faser.

Der Reflektionsmodus<sup>67</sup> ist eine „aperturlose“ Nahfeldmikroskopie, für die unbedampfte Fasern benutzt werden. Das in der Nähe der Spitze austretende Licht erzeugt einen Anregungsspot der größer ist als der einer Apertursonde. Da aber das Licht von dieser Spitze auch wieder eingesammelt wird, quadriert sich die Punktverteilungsfunktion (PSF) und es wird trotzdem eine hohe Auflösung erreicht. Das von der Probe in die Faser zurückreflektierte Licht wird mit einem Faser-Richtkoppler vom Anregungslicht abgetrennt und zum Detektor (Photomultiplier) geführt.

Zum generellen Aufbau des Raumtemperatur-Nahfeldmikroskopes:

Für den durch die konzentrische Anordnung sehr kompakten Aufbau, Abb. 21, wurde ein Piezorohr von etwa 3 cm Länge und 1 cm Durchmesser als Probenscanner benutzt. Kurze und massive mechanische Wege sind essentiell für die Unterdrückung von mechanischen Schwingungen aus der Umgebung, die sonst leicht die nm-Größenordnungen des Arbeitsabstandes erreichen und zu einer Zerstörung der Spitze führen. Der Scanpiezo ist auf dem oberen Tisch fixiert, der mit Mikrometerschrauben auf der Grundplatte steht, und mit Federn gegen die Grundplatte gezogen wird. Der Ditherpiezo für die Scherkraftdetektion ist auf einer Säule befestigt, die mit der Grundplatte verbunden ist. Die Glasfaser wiederum ist durch das Innere des Röhrchenpiezos geführt und nur am oberen Ende an diesem befestigt. Das lange Ende der Faser ist an mehreren Stellen fixiert, um die Übertragung von Schwingungen zu verhindern.

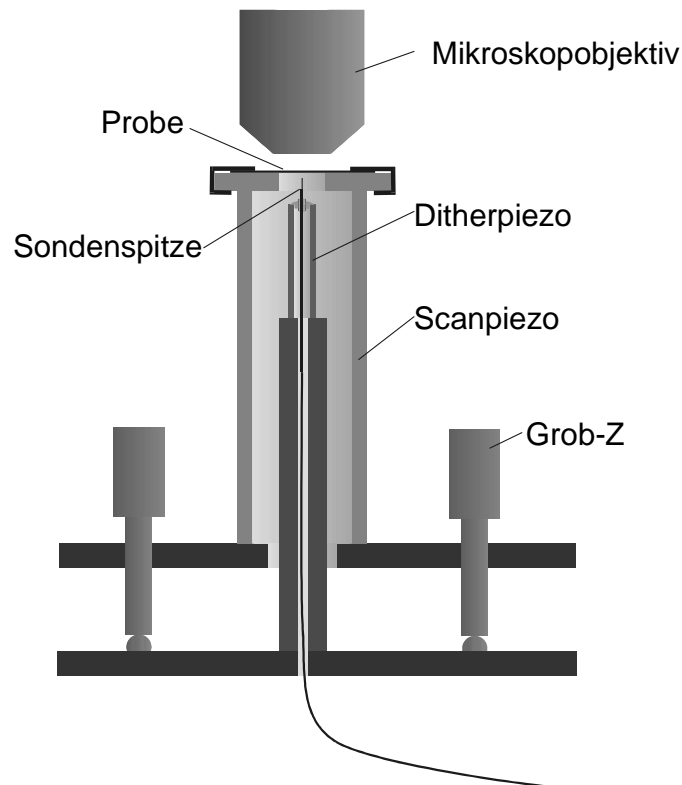


Abb. 21 Die Querschnittsdarstellung des Raumtemperatur NSOM-Probenkopfes mit nichtoptischer Scherkraftdetektion.

Der Scanpiezo, der über 5 Hochspannungsverstärker und Digital/Analogwandler vom Computer gesteuert wird, hat einen Bewegungsspielraum von  $14 \times 14 \mu\text{m}$  in den beiden lateralen Richtungen und  $4 \mu\text{m}$  in Z-Richtung. Um die Piezohysterese zu kompensieren, wird er nicht mit einer linearen Spannungsrampe angesteuert, sondern mit einer Funktion mit quadratischem Anteil, die aus der interferometrischen Vermessung der Piezobewegung gewonnen wurde, siehe Abschnitt 2.7. Die seitlichen Bewegungen des Piezos werden durch gegenphasige Ansteuerung der gegenüberliegenden Elektroden erreicht, und die Z-Bewegung durch Veränderung der Spannung an der Innenelektrode als 5. Kanal. Dabei muß immer gewahrt bleiben, daß keine zu hohen Spannungsdifferenzen zwischen innen und außen auftreten, die zu einer Depolarisierung des Piezos führen. Der Arbeitsabstand wird mit der Z-Richtung des Scanpiezos eingestellt und so geregelt, daß die Topographie der Probe kompensiert wird. Die Regelung geschieht mit einer Software-PID Routine, die alle  $0.1 \text{ ms}$  aus dem Abstandssignal einen neuen Wert für die Z-Position berechnet und auf den D/A-Wandler schreibt. Die Parameter der PID-Routine können genau den dynamischen Parametern der Regelstrecke angepaßt werden.

Für die Grobannäherung werden die Mikrometerschrauben benutzt, die den oberen Tisch mit dem Scanpiezo gegen den unteren Tisch verschieben. Es ist möglich, von Hand die Probe in den Regelbereich des Piezos zu fahren. Dazu wird zuerst die Regelung aktiviert, die den Scanpiezo auf die kürzeste Position einstellt, dann kann auf Sicht bis auf etwa  $100 \mu\text{m}$  angenähert werden.



Bei weiterem vorsichtigem Absenken sind es Geschwindigkeiten von etwa  $1 \mu\text{m/s}$ , mit denen die Spitze auf die Probe trifft, das ergibt eine Zeitspanne von 10 ms für die ersten 10 nm, genug Zeit für die Regelung, einer weiteren Annäherung entgegenzuwirken, ohne daß die Spitze auf der Oberfläche aufsetzt.

## **2.7 Einzelphotonenzählung**

Alle optischen Bilder dieser Arbeit wurden mit Einzelphotonenzählung aufgenommen, Lichtintensitäten sind deshalb in Counts pro Sekunde, abgekürzt als c/s (kc/s) oder cps, angegeben. Die für die Nahfeldmessungen verwendeten Photomultiplier liefern am Ausgang des Diskriminators für jedes Photon einen TTL-Impuls. Die später für konfokale Messungen verwendeten Avalanche-Photodioden haben integrierte Diskriminatoren und standardmäßig einen TTL-Ausgang. Die Detektionswahrscheinlichkeit eines einzelnen Photons wird von der Quanteneffizienz (QE) der einzelnen Geräte bestimmt. Photomultiplier erreichen eine maximale QE von 50%, die spektrale Kurve ist durch das Kathodenmaterial bestimmt und fällt im roten bis nah-infraroten Spektralbereich stark ab. Die spektrale Empfindlichkeit der APDs hat im Roten mit über 60% ihr Maximum.

Die von den Diskriminatoren erzeugten TTL-Impulse sind mit  $\leq 5 \text{ ns}$  zu kurz für die Standard-Zählerschaltkreise (8554,  $3 \times 16 \text{ Bit}$ ) die auf der von uns verwendeten PC-Einsteckkarte zu finden waren und etwa 50 ns Impuls-Mindestlänge brauchen. Deshalb wurden schnelle Flip-Flops als Frequenzteiler vor die Zählereingänge geschaltet. Bei jedem Impuls tauscht der Ausgang seine Polarität bis zum nächsten Impuls. Der Zähler selbst reagiert auf steigende Flanken und zählt effektiv die halbe Rate. Das Impulslängenlimit der Zähler ist damit auf die Folgefrequenz der Photonen verlagert, was aber von sehr untergeordneter Bedeutung ist, da z. B. die Totzeit der APDs schon  $\sim 0.5 \mu\text{s}$  beträgt. Zählraten im Mega-c/s Bereich sind zudem die Ausnahme. Die Unsicherheit eines Auslesens des Zählers ist trotz Vorteiler nach Multiplikation mit 2 nicht 50%, sondern genau  $\pm 1$  Photon, das dann aber im Nachbapixel mitgezählt wird. Der Fehler dadurch ist vernachlässigbar.

## **2.8 Vorwärtskompensation der Piezohysterese**

Eine ungünstige Eigenheit von Piezos als Verstellelement ist ihr nichtlinearer Weg-Spannungs-Zusammenhang, der zudem noch von der Vorgeschichte der Bewegung abhängig ist. Durchläuft die Spannung zyklisch einen Bereich, stabilisiert sich die Bewegung und beschreibt eine Hysteresekurve.

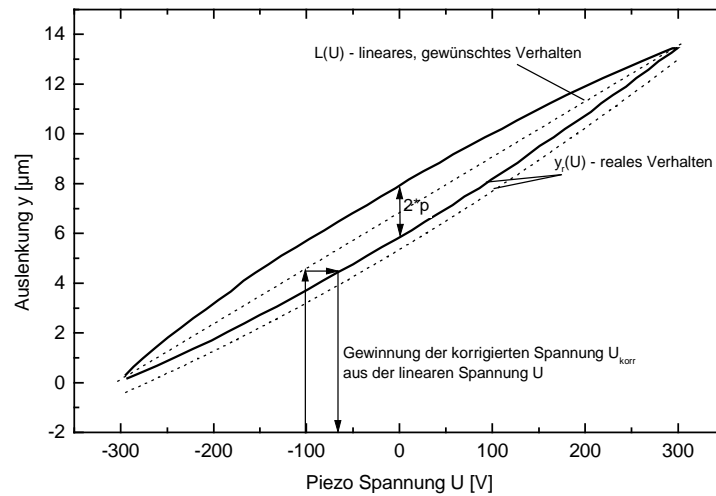


Abb. 22 Die Bewegung eines Piezos, hier der Scanröhre, verläuft auf einer Hysteresekurve, wenn der Spannungsbereich in beiden Richtungen durchfahren wird. Es ist möglich, die Bewegung dem idealen linearen Verhalten anzunähern, wenn der Piezo nicht mit einer linearen Spannungsrampe, sondern einer gezielt korrigierten angesteuert wird.

Da das zeilenweise Abscannen einer Fläche das zyklische Wiederholen einer Spannungsabfolge ist, kann man davon ausgehen, daß sich der Piezo nur auf dem Rand der Hystereseschleife bewegt. Bei einer wahlfreien Positionierung ist das nicht mehr so. Das Anfahren eines Punktes sollte immer durch Durchlaufen der Hystereseschleife erfolgen.

Hat man keinen aktiv rückgekoppelten Scanner zur Verfügung, kann das ideale Verhalten sehr gut durch eine Vorwärtskompensation des Piezoverhaltens angenähert werden. Die reale Bewegung des Scanpiezos wurde mit einem Faserinterferometer (siehe 2.9) über die Spannung aufgenommen und ist in Abb. 22 dargestellt. Das Verhalten des Piezos in beiden Ästen der Hysteresekurve läßt sich jeweils sehr gut mit einer quadratischen Funktion  $y_r(U)$  anpassen:

$$y_r(U) = a + bU + cU^2 \quad \text{Gl. 62}$$

$U$  ist eine linear mit der Nummer des aktuellen Pixels wachsende Ansteuerspannung des Piezos, die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sind im Beispiel der Abb. 22:  $a=5.85$ ,  $b=0.0224$  und  $c=1.01 \cdot 10^{-5}$ .

Aus dem Wissen über das reale Verhalten des Piezos läßt sich die Funktion einer korrigierten Spannungsrampe  $U_{\text{korr}}(U)$  errechnen, so daß der Piezo eine lineare Bewegung  $L(U)$  ausführt. Die quadratische Form der realen Bewegung läßt sich eindeutig durch einen „Nichtlinearitätsfaktor“  $p$  beschreiben, der der Abweichung der Bewegung von der linearen Bewegung in der Mitte der Hysteresekurve entspricht. Dieser Faktor liegt in der Größenordnung von 5% der Gesamtbewegung und bleibt gleich, auch wenn nur ein kleiner Spannungsbereich („zoom in“) durchlaufen

wird. Die Parameter des Fits lassen sich dann in den Parameter  $p$  umrechnen, der dann allein den Piezo charakterisiert.

Ausgegangen wird von der Annahme, daß sich das lineare Verhalten  $L(U)$  ergibt, wenn man das reale Verhalten auf eine entsprechende nichtlineare Spannungsrampe anwendet:

$$L(U) = y_r(U_{\text{kor}}(U)) \quad \text{Gl. 63}$$

Gesucht ist dann  $U_{\text{kor}}$  als Umkehrfunktion des gemessenen Verhaltens,

$$U_{\text{kor}} = y_r^{-1}(L(U)) \quad \text{Gl. 64}$$

Um die Beziehungen übersichtlicher herleiten zu können, wird im folgenden der Spannungs- und Bewegungsbereich auf Einheitskoordinaten abgebildet (bezeichnet durch ' ).

Die Piezobewegung kann in einen linearen Teil  $y_l$

$$y_l' = \frac{1}{2} + \frac{U'}{2} \quad \text{Gl. 65}$$

und einen quadratischen Teil  $y_q$  (für beide Äste)

$$y_{\text{qhin}}' = -p + pU'^2 \quad \text{Gl. 66}$$

$$y_{\text{qrück}}' = p - pU'^2 \quad \text{Gl. 67}$$

aufgespalten werden, der allein durch den „Nichtlinearitätsparameter“  $p$  bestimmt ist, siehe Abb. 23. Mit der Koordinatentransformation  $y = y_{\text{max}} y'$  und  $U = U_{\text{max}} U'$  ergibt sich daraus beispielhaft für die Vorwärtsrichtung:

$$y = y_{\text{max}} \left( \frac{1}{2} - p \right) + \frac{y_{\text{max}}}{2U_{\text{max}}} U + \frac{y_{\text{max}} p}{U_{\text{max}}^2} U^2 \quad \text{Gl. 68}$$

Der Koeffizientenvergleich mit der Fitfunktion in Abb. 22 liefert den Faktor  $p$ . Im Beispiel von Abb. 22 ist  $p=0.066$ .

Gl. 63 wird für die erste Richtung zu

$$\frac{1}{2} + \frac{U'}{2} = \frac{1}{2} - p + \frac{U_{\text{kor hin}}'}{2} + pU_{\text{kor hin}}'^2 \quad \text{Gl. 69}$$

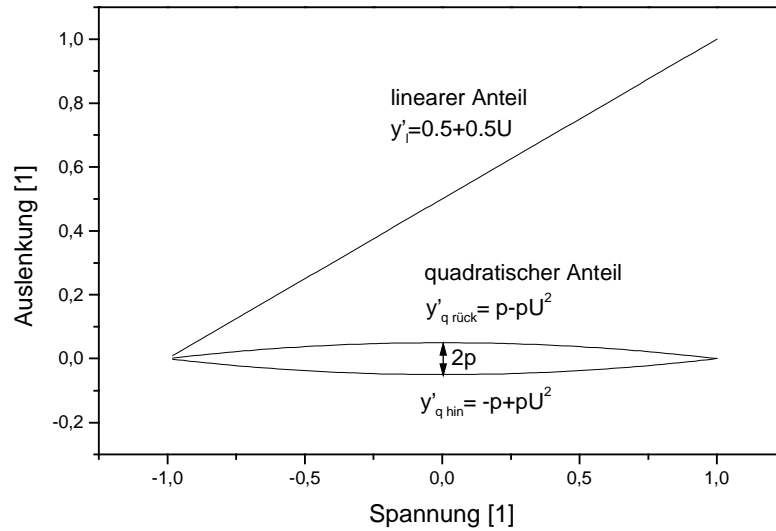


Abb. 23 Die Piezobewegung läßt sich in einen linearen und einen quadratischen Teil auftrennen, letzterer wird allein durch den „Nichtlinearitätsparameter“  $p$  beschrieben.

Als Lösungen der quadratischen Gleichungen erhält man

$$U'_{\text{korrrück}} = -\frac{1}{4p} + \sqrt{\frac{1}{16p^2} + 1} + \frac{U'}{2p} \quad \text{Gl. 70}$$

$$U'_{\text{korrrück}} = \frac{1}{4p} - \sqrt{\frac{1}{16p^2} + 1} - \frac{U'}{2p} \quad \text{Gl. 71}$$

Soll  $U'$  z. B. auf Pixelnummern  $x$  von  $x_v=0$  bis  $x_b=255$  abgebildet werden, ist eine Transformation

$$U' = 2\left(\frac{x - x_v}{x_b - x_v}\right) - 1 \quad \text{Gl. 72}$$

auszuführen.

Der Ergebnisraum von  $U'_{\text{korrrück}}$  zwischen -1 und 1 muß entsprechend z. B. auf den Wertebereich des DAC transformiert werden.

Im Steuerprogramm wurden diese Werte vor jedem Scan nur einmal berechnet, und beim Scannen in jeder Zeile wieder aus der Tabelle gelesen.

Die gleiche Korrektur wurde auch für den Bimorph-Scanrahmen des Tieftemperaturaufbaues vorgenommen. Ohne Korrektur ist ein gescanntes Bild am Zeilenanfang gestreckt und am Zeilenende komprimiert. Die Verzerrung der Längen erreicht einen Faktor 2 zwischen beiden Seiten.

Mit Korrektur sind keine Verzerrungen mehr im Bild sichtbar und es kann sogar bidirektional mit minimalen Verschiebungen zwischen den Zeilen gescannt werden.

## 2.9 Das Faserinterferometer

Das hier beschriebene Faserinterferometer<sup>68</sup> ist ein sehr vielseitiges Hilfsmittel um Wege im  $\mu\text{m}$  bis nm Bereich zu messen.

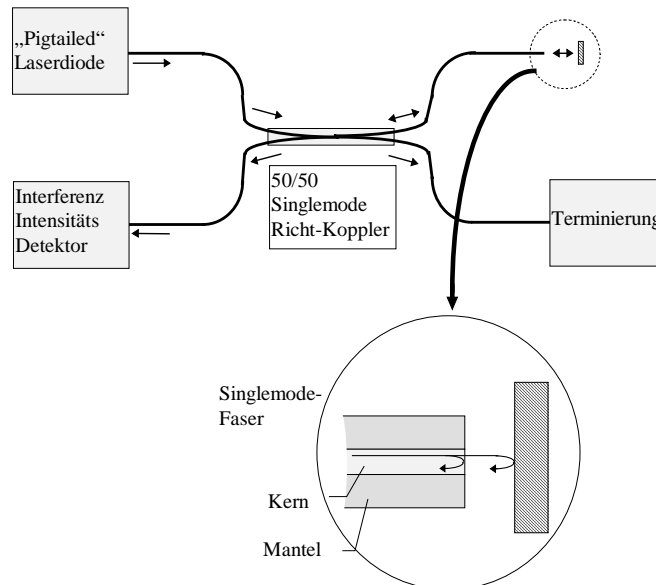


Abb. 24 Das Faserinterferometer mißt eine Veränderung des Abstandes zwischen einer reflektierenden Oberfläche und dem Ende einer Singlemode-Glasfaser. Das Ende der Faser reflektiert etwa 4% des Lichtes zurück in die Faser. Ein Teil des außerhalb reflektierten Lichtes trifft ebenfalls wieder in die Faser zurück und interferiert mit dem ersten Anteil. Ein Faser-Richtkoppler trennt das zurückreflektierte Licht ab und führt es zu einer Photodiode.

Durch sein einfaches Meßprinzip kann das Faserinterferometer auch unter kryogenen Bedingungen eingesetzt werden. Dazu muß nur eine Lichtleitfaser im Kryostaten bis zur Meßstelle geführt werden. Das Faserinterferometer wurde z. B. benutzt um die Verstellwege von Piezos zu verfolgen, die Schwingungsamplitude der Nahfeldspitze zu ermitteln und mechanische Schwingungen aufzuspüren. Mit dem Interferometer sind allerdings weder absolute Abstände, noch die Richtung der Bewegung bestimmbar.

Wie im Bildtext der Abb. 24 angegeben, mißt das Faserinterferometer eine Veränderung des Abstandes zwischen einer reflektierenden Oberfläche und dem gerade-geschnittenen Ende einer Singlemode-Glasfaser. Von dem Licht, das eine mit einem Glasfaserausgang ausgestattete Laserdiode liefert (0.7 mW,  $\lambda=675\text{ nm}$ ), reflektiert das Ende der Faser etwa 4% des Lichtes zurück. Ein Teil des außerhalb reflektierten Lichtes trifft ebenfalls wieder in die Faser zurück und interferiert mit dem ersten Anteil. Ein Faser-Richtkoppler trennt das zurückreflektierte Licht ab

und führt es zu einer Photodiode, so daß die Interferenzen bei periodischen Vorgängen auf einem Oszillographen beobachtet oder allgemein mit dem Computer aufgezeichnet werden können. Der zweite Ausgang des Faserkopplers wird in Immersionsöl terminiert, um einen weiteren interferierenden Beitrag auszuschließen. Der zurückgelegte Lichtweg des äußeren Strahles ist die doppelte Distanz zwischen Faser und reflektierender Fläche. Eine Periode der entstehenden Interferenzfringes entspricht deshalb einem Weg von  $\lambda/2$ . Oft kann direkt gegen unpräparierte Flächen gemessen werden, bei gut reflektierenden Oberflächen beträgt die Reichweite einige Millimeter. Zur Auswertung der Interferenzen können im einfachsten Fall die Extrema und Nulldurchgänge der Kurve herangezogen werden. Die genaue Position jedes Punktes ist bestimmbar, wenn der Phasenwinkel des sinusförmigen Signals durch einen gleitenden Fit der Form  $y=\sin(\varphi+\alpha(x))$  verfolgt wird.  $\varphi$  wird am Anfang der Kurve bei  $\alpha=0$  bestimmt und bleibt fest,  $\alpha(x)$  läßt als stetige Funktion den Sinus der Signalform folgen.

## 2.10 Messungen mit dem Nahfeldmikroskop

Die aufwendigste Aufgabe beim Aufbau eines Nahfeldmikroskops ist die Etablierung des Abstandsregel-Mechanismus, der als Nebeneffekt die Topographie des Objektes als Rasterkraft-

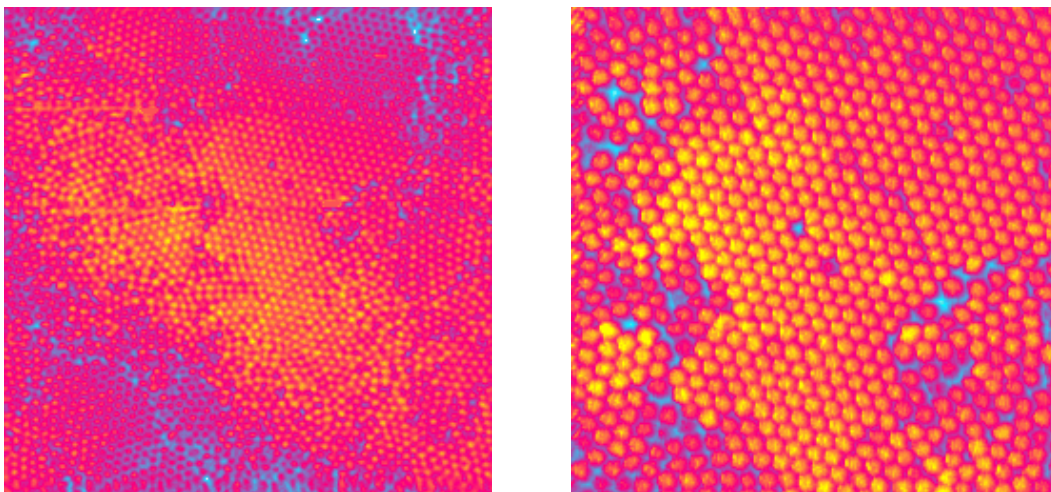


Abb. 25 a, b; Topografiebilder einer Testprobe mit der Piezoakustischen Scherkraftdetektion. Die Probe besteht aus 300 nm großen Polystyrenkugeln, die sich beim Verdunsten des Lösungsmittels zu hexagonaler Struktur anordnen. Bild (b) ist ein erneuter Scan ( $7 \times 7 \mu\text{m}$ ) des rechten oberen Bildteils von Bild (a) ( $14 \times 14 \mu\text{m}$ ).

Bild liefert. Hier wurde eine nichtoptische Scherkraftdetektion realisiert, die einige Vorzüge gegenüber der konventionellen optischen Detektion hat. Es entfällt jegliche Justage nach dem Spitzenwechsel und kein störendes Streulicht interferiert mit der optischen Detektion. Man erreicht ein überlegenes Signal/Rausch-Verhältnis von bis zu 100 für eine hohe vertikale

Auflösung. Die Funktion der Scherkraftregelung als Raster-Kraft-Mikroskop soll an den Bildern der Abb. 25 gezeigt werden.

Die Abbildung dieser 300 nm großen Kugeln ist dank der schlanken Form der Nahfeldspitzen, die dadurch gut in die Spalten zwischen den Kugeln eindringen können, teilweise besser als durch ein AFM mit vergleichsweise großem Spitzenwinkel. Der Test über die Fouriertransformierte von Bild b) zeigt Ortsfrequenz-Anteile bis herab zu 70 nm Auflösung, der Abstand zwischen 2 Pixeln beträgt 30 nm. Obwohl diese Kugeln nicht fixiert sind, werden sie von der scannenden Spitze nicht bewegt.

Erste optische Versuche wurden im *internal reflection* Modus gemacht, Abb. 26. In die Glasfaser mit unbedampfter Spitze wurden 100  $\mu$ W der 514 nm  $\text{Ar}^+$  Linie eingekoppelt. Das rückreflektierte Licht wurde mit einem Faser-Richtkoppler abgetrennt und mit einem Photomultiplier gemessen.

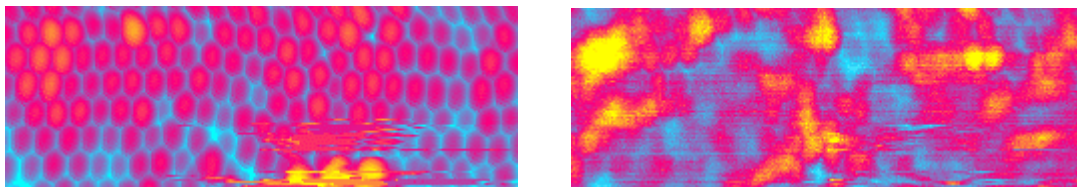


Abb. 26 a, b; (a) Topografie und (b) Reflektionsbild einer Probe aus 300 nm großen Polystyrenkugeln.

Als Probe diente wieder eine Schicht aus 300 nm großen Polystyrenkugeln. Das optische Bild wiederholt in vielem die Struktur des topographischen Bildes. Das würde die von einigen Arbeitsgruppen favorisierte Erklärung bestätigen, daß die Bilder des Reflexionsmodus allein durch Interferenz in Abhängigkeit von der Probenhöhe entstehen. Einige Kugeln oder Gruppen dieser Kugeln sind im optischen Bild deutlich hervorgehoben, obwohl sie im topografischen Bild nicht aus der Nachbarschaft hervortreten. Die erhöhte Rückreflektion ist deutlich auf bestimmte Kugeln begrenzt, mit der Auflösung des Topografiebildes von unter 100 nm, und ist nicht nur eine unabhängige überlagerte Struktur. Die erhöhte Rückreflektion ist möglicherweise die Folge einer unterschiedlichen Trübung der Kugeln oder einer Abweichung des Brechungsindex.

Apertur-Nahfeldsonden wurden z. B. benutzt, um auf eine Glasoberfläche abgeschiedene Polymeraggregate abzubilden. Eine Lösung von PVB (Polyvinylbutyral) in Dichlormethan, die mit geringen Mengen Rhodamin 6G dotiert war, wurde mit Spincoating auf ein Deckglas aufgebracht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels formt das Polymer kleine Agglomerate, in denen auch der Fluoreszenzfarbstoff konzentriert ist. In die Nahfeldspitze wurden 500  $\mu$ W der 514 nm  $\text{Ar}^+$  Linie eingekoppelt. Die mit dem Objektiv gesammelte Fluoreszenz wurde mit einem RG 550 Rotpass-Filter extrahiert um mit einem Photomultiplier gemessen zu werden. Die Abb. 27 ist eine Folge von 3 Aufnahmen, 1. ein Scan der gesamten Fläche, 2. ein Zoom-in in die rechte untere Ecke und 3. ein erneuter Scan des gesamten Gebiets.



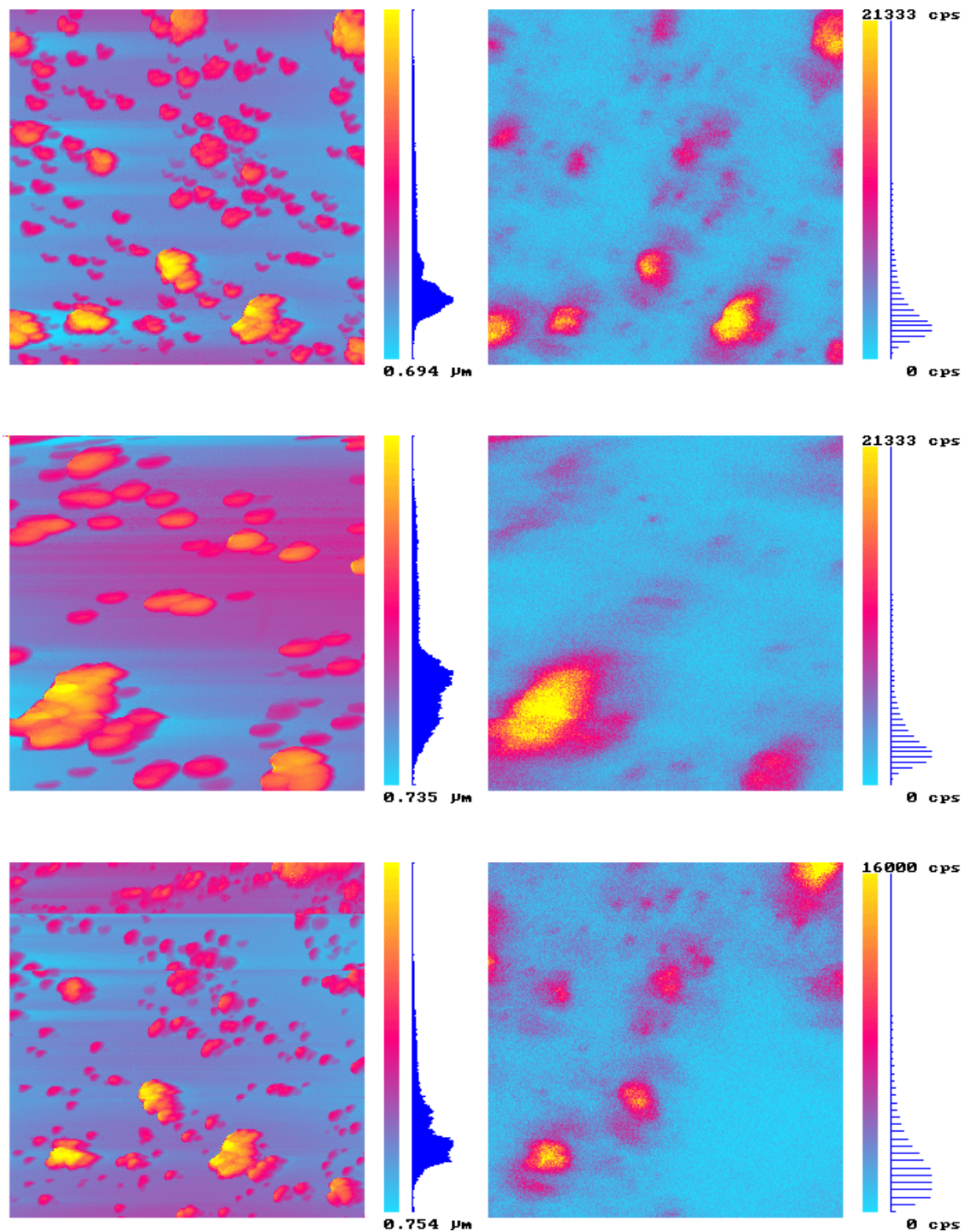


Abb. 27 Die Bilderserie (links Topografie, rechts Fluoreszenz) zeigt mit Rhodamin (R6G) dotierte Polymer (PVB) Agglomerate auf einer Glasoberfläche. Die erste Reihe zeigt den ersten Scan über die gesamte Fläche (7×7 μm), die zweite Reihe ist ein Zoom-in in die rechte untere Ecke (3.5×3.5 μm) und die letzte Reihe wieder ein Scan von 7x7 μm. Durch den Zoom-in Scan und einen weiteren, nicht gezeigten, wurde die Fluoreszenz in der rechten unteren Ecke vollkommen ausgebleicht.

Während des Zoom-in Scans, der noch ein zweites Mal ausgeführt wurde, ist die Fluoreszenz in diesem Gebiet vollständig ausgebleicht, was im Vergleich der 3. zur 1. Reihe deutlich auffällt.



Alle Scans sind mit 8 ms/Pixel aufgenommen worden. Die Energiedichte beim zoom-in Scan ist auf einem Viertel der Gesamtfläche entsprechend höher.

Besonders in der 2. Reihe ist zu sehen, daß die kleineren Agglomerate (Durchmesser ~200 nm) mit recht hoher Auflösung optisch abgebildet werden (im rechten Bild mitte/oben, Kantenlänge des Bildes 3.5 µm), sie erscheinen sogar kleiner als im topografischen Abbild, das durch die äußere Form der Spitze geprägt ist.

## **2.11 Vergleich von Nahfeld- und konfokaler Mikroskopie**

Es wurde ein funktionsfähiges Raumtemperatur-Nahfeldmikroskop aufgebaut und alle wichtigen Betriebsmodi konnten demonstriert werden. Es muß aber festgestellt werden, daß der routinemäßige Betrieb eines Nahfeldmikroskopes durch die Notwendigkeit des regelmäßigen Spitzenwechsels und der eigenen Spitzenpräparation recht aufwendig ist. Einige Hoffnung kann aus diesem Grunde in die Entwicklung von mikromechanischen NSOM-Sonden<sup>69,70</sup> gesetzt werden, deren Form an die der AFM-Cantilever angelehnt ist. Der große Vorteil wäre die Verfügbarkeit von Sonden, deren Parameter verlässlich definiert sind und kaum zwischen den Exemplaren streuen.

Zur Fortentwicklung des Raumtemperatur-Nahfeldmikroskops wurde ein Tieftemperatur-Konfokalmikroskop aufgebaut, das zum Nahfeldmikroskop erweiterbar ist. Es ist davon auszugehen, daß der Abstandsregelmechanismus auch bei tiefen Temperaturen funktioniert, vom erfolgreichen Einsatz eines NSOMs bei tiefen Temperaturen wurde in Publikationen bereits berichtet<sup>59,71</sup>.

Die konfokale Mikroskopie bietet nicht die Information der lokalen Probentopografie und das Auflösungsvermögen ist begrenzt, sie ist aber weniger von Abbildungsartefakten gefährdet als das NSOM. Gewonnene Bilder sind eindeutiger und nicht von der direkten Wechselwirkung der Probe mit immer leicht verschiedenen Spitzen abhängig. Gerade die Untersuchung von Farbzentren im Diamanten (Kapitel 5) nutzt einen weiteren Vorteil des Konfokalmikroskopes, der darin besteht, das Innere des Probenmaterials abbilden zu können, während das NSOM auf die Probenoberfläche festgelegt ist. Der Detektionszweig des Konfokalmikroskopes ist identisch mit dem des Nahfeldmikroskops. Durch die Steuerbarkeit der Konzentration der Proben, bei Molekülen sowie bei den Farbzentren, ist die erhöhte Auflösung des Nahfeldmikroskopes nicht unbedingt nötig, so daß die in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Experimente mit dem konfokalen Teil des Mikroskops allein ausgeführt wurden.

### 3 Konfokale Mikroskopie bei variabler Temperatur

#### 3.1 Grundlagen der optischen Mikroskopie

Die für die Detektion von einzelnen Quantensystemen in dieser Arbeit eingesetzte konfokale Mikroskopie beruht auf eigenen Aufbauten, deren Leistungsfähigkeit dicht an der Grenze des theoretisch möglichen liegen muß. Von besonderer Bedeutung ist die Kenntnis der realisierten Ortsauflösung und Detektionseffizienz auch unter Tieftemperatur-Bedingungen. Besondere Aspekte ergeben sich durch die Detektion von Emittern (N-V Zentren) im hochbrechenden Medium (Diamant). Aus diesem Grund sollen in den folgenden Kapiteln die dem Design zugrundeliegenden Beziehungen dargestellt werden.

##### 3.1.1 Konventionelle Mikroskopie

Als konventionelle Lichtmikroskopie bezeichnet man die instantane und gleichzeitige Abbildung einer Gegenstandsoberfläche mit Hilfe von Linsen oder Spiegeln.

Abbe<sup>72,73</sup> kann als der Begründer der modernen Wellenoptik bezeichnet werden. Er beschreibt erstmals die Abbildung als eine Abfolge von Beugung, Fouriertransformationen und Interferenz. Die genauere Betrachtung dieser Vorgänge zeigt, daß eine Ortsfrequenz  $1/d$  dann in das Bild übertragen wird, wenn ihre nullte und mindestens erste Beugungsordnung vom abbildenden System erfaßt wird. Höhere Beugungsordnungen gehören zu Harmonischen der Grundfrequenz, die entstehen, wenn die Modulation nicht unendlich ausgedehnt und sinusförmig ist. Gebeugte Lichtwellen entstehen an periodischen Gittern in der Richtung

$$\sin \beta = \frac{\lambda}{d} + \sin \alpha . \quad \text{Gl. 73}$$

Dabei ist  $\beta$  der Winkel zwischen gebeugtem Strahl und Flächennormale,  $\alpha$  der Winkel des einfallenden Strahles und zugleich der nullten Beugungsordnung zur Normale,  $d$  die Periodenlänge der Ortsfrequenz und  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichtes.

Da es ausreicht, wenn das nullte Maximum und *ein* Reflex der 1. Ordnung die Linse passieren, kann man mit schräger (allseitiger) Beleuchtung erreichen, daß das 0. Maximum seitlich durch die Linse tritt und die 1. Ordnung auf der anderen Seite die Linse passieren kann, also somit der volle Öffnungswinkel zwischen 0. und 1. Ordnung liegen kann. Aus Gl. 73 folgt, daß der am weitesten abgebeugte Strahl, der mit einem Akzeptanzwinkel  $\theta$  bei schräger Beleuchtung ( $|\alpha| = |\beta| = \theta$ ) aufgenommen werden kann, zur Modulationsperiode

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}$$

Gl. 74

gehört.

$\lambda/n$  ist die Wellenlänge im Medium mit dem Brechungsindex  $n$ .

Daran ist zu erkennen, daß erstens der Akzeptanzwinkel einer Optik direkt die mögliche Auflösung bestimmt, und zweitens die halbe Lichtwellenlänge das Limit für abbildbare Ortsfrequenzen ist. Für Periodizitäten  $d < \lambda/2$  wird in Gl. 73 auch für  $\sin \alpha = -1$  der  $\sin \beta > 1$  und damit der Winkel  $\beta$  komplex, was heißt, daß sich Lichtwellen mit dieser Information nicht in das Fernfeld ausbreiten und nur als evaneszente Felder im Nahfeld detektierbar sind.

Abbe ist somit die Erkenntnis zu verdanken, daß die Auflösungsfähigkeit optischer Mikroskope durch physikalische Schranken und nicht mehr durch die Güte der Linsen begrenzt ist. Bis zu seinen Arbeiten Mitte des 19. Jh. gab die geometrische Optik allein keinen Hinweis auf die Existenz physikalischer Grenzen für die erreichbare Bildqualität von Abbildungen.

Die Begrenzung der Auflösungsfähigkeit manifestiert sich im Abbild durch das Auftreten von Beugungsringen. Die daraus resultierende Verteilung der Intensität eines Objektpunktes auf dem Schirm wird *point spread function (PSF)* genannt. Abbildungen ausgedehnter Objekte sind dann die Faltung der Objektoberfläche mit der PSF.

Zur Beschreibung der Auflösungsfähigkeit eines optischen Instruments zieht man meistens das Rayleigh-Kriterium heran. Danach können zwei Punkte dann noch aufgelöst werden, wenn das zentrale Maximum der PSF des einen Punktes in das erste Minimum der PSF des anderen Punktes fällt.

Aus der Analyse der Nullstellen der Besselfunktion, die die PSF analytisch beschreibt, folgt die bekannte Aussage über den minimalen auflösbaren Abstand zweier Objektpunkte:

$$y = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta} \quad (\text{Rayleigh}). \quad \text{Gl. 75}$$

Wobei  $y$  der Abstand zweier Punkte ist, die gerade noch aufgelöst werden können,  $n$  der Brechungsindex des umgebenden Mediums,  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichtes und  $\theta$  der halbe Öffnungs- oder Akzeptanzwinkel des optischen Systems. Die Größe  $n \sin \theta = NA$  wird als die numerische Apertur des opt. Systems bezeichnet. Aus Gl. 75 folgt, daß eine Detailauflösung von besser  $\lambda/2$ , das sind etwa 200 nm bei sichtbarem Licht, mit optischen Mikroskopen nicht zu erzielen ist.

Ein alternatives Maß für die Auflösungsfähigkeit, das bei der Behandlung der konfokalen Mikroskopie noch einmal aufgegriffen wird, ist das Sparrow-Kriterium. Dabei werden zwei Punkte als aufgelöst betrachtet, wenn ihre gemeinsame Intensitätsfunktion entlang ihrer Verbindungslinie ein Minimum besitzt. Daraus erhält man den Zahlenwert<sup>74</sup>

$$y = 0.47 \frac{\lambda}{\text{NA}} \quad (\text{Sparrow}) \quad \text{Gl. 76}$$

mit der Symbolik wie in Gl. 75.

Ein wichtiger Unterschied konventioneller zur weiter unten behandelten konfokalen Mikroskopie ist die deutlich schlechtere Tiefenselektion. Strukturen die nicht in der durch die Geometrie selektierten Objektebene sind, werden zwar unschärfer abgebildet, d.h. die PSF ist abstandsabhängig über ein größeres Gebiet verschmiert, die integrale Intensität aber bleibt erhalten. Das Streulicht von außerhalb der Schärfeebene liegenden Objekten führt so zu einem mehr oder weniger strukturierten Signaluntergrund.

### 3.1.2 Konfokale Mikroskopie

Die konfokale Mikroskopie wurde im Jahr 1957 von Marvin Minsky<sup>75,76</sup> gezielt daraufhin entwickelt, das Streulicht von außerhalb der Fokusebene liegenden Gebieten auszuschließen, um klare Tiefenschnitte von dreidimensionalen Proben zu erhalten. Das gelang durch die Abbildung nur jeweils eines Objektpunktes und den Ausschluß aller Lichtstrahlen von der Abbildung, die lateral oder axial nicht von diesem Punkt ausgehen. Da jeweils nur ein Punkt abgebildet wird, muß die gesamte Fläche durch Abrastern der Probe aus einzelnen Punkten zusammengesetzt werden.

Mit einer Lochblende wird nur ein Bildpunkt für den Intensitätsdetektor selektiert, alle axial verschobenen Objektpunkte werden als unscharfe Flächen in der Ebene der Lochblende abgebildet und das Flächenverhältnis zur Lochblende bestimmt die Unterdrückung dieses Punktes. Die Abbildung von Punkten außerhalb der Fokusebene ist in Abb. 28 mit gestrichelten Linien dargestellt.

Zusätzlich zur Beschränkung der Abbildung wird auch die Beleuchtung auf nur einen Punkt begrenzt. Das schließt alle Beiträge von Punkten aus, die außerhalb des Lichtkegels liegen und die Definition des ausgewählten Objektpunktes wird schärfer. Die Überlagerung von Anregungs- und Detektionsfokus gibt der konfokalen Mikroskopie ihren Namen.

Es gibt mehrere konstruktive Möglichkeiten die Probe abzurastern. Die zwei bedeutendsten sind das Scannen der Probe und das Scannen des Lichtstrahles.

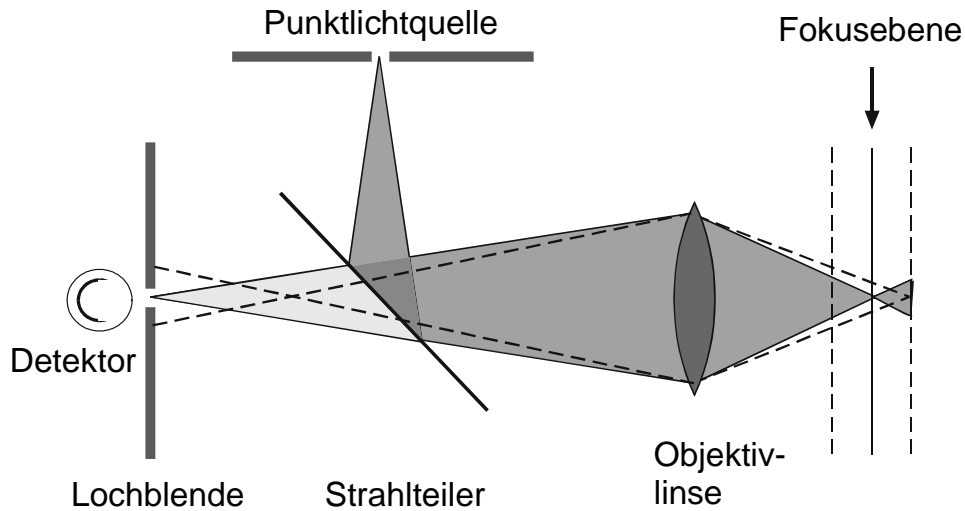


Abb. 28 Strahlengang in einem konfokalen Rastermikroskop

Im Transmissionsmodus werden Detektion und Anregung von verschiedenen Objektiven übernommen, der einfachste, und für die Fluoreszenzmikroskopie wichtigste Aufbau besteht jedoch nur aus einem Mikroskopobjektiv für beide Lichtwege, nur dieser Fall soll im weiteren hier behandelt werden und ist auch in Abb. 28 skizziert.

Die Lochblende auf der Detektionsseite ist von ihrer Größe so ausgelegt, dass nur das zentrale Maximum der für das jeweilige Objektiv typischen PSF passieren kann. Eine weitere Verkleinerung der Lochblende würde die Auflösung nicht weiter steigern und nur den Lichtdurchsatz verringern. Die Ausbildung der PSF allein des Detektionszweiges entspricht genau der eines konventionellen Mikroskops. Die Abbildung einer (im Idealfall) Punktlichtquelle mit einer zur Detektion identischen Optik in die Probe ergibt dort eine Intensitätsverteilung mit der gleichen PSF.

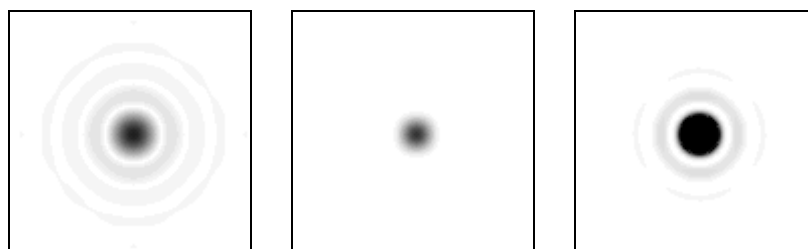


Abb. 29 a-c; (a) PSF eines konventionellen Mikroskops; (b) Die Abbildungsfunktion des Konfokalmikroskops ist das Quadrat der Abbildungsfunktion des konventionellen Mikroskops; (c) wie b), jedoch Helligkeit mit einem Faktor 5 überhöht, so daß die Beugungsringe sichtbar werden.

Damit wird für die Abbildung effektiv das Quadrat der PSF des Objektivs wirksam. Abb. 29 zeigt eine Simulation der Wirkung des Quadrierens der PSF. Um die stark unterdrückten Beugungs-

ringe sichtbar zu machen, wurde Abb. 29 c) in seiner Helligkeit um den Faktor 5 überhöht. Das zentrale Maximum der Punktverteilungsfunktion wird durch das Quadrieren steiler und höher und die Intensität der Beugungsringe nimmt nach außen schnell ab.

Die Verbesserung der lateralen Auflösung wird im Rayleigh-Kriterium nicht sichtbar, da die Position der Nullstellen der Beugungsringe unverändert bleibt.

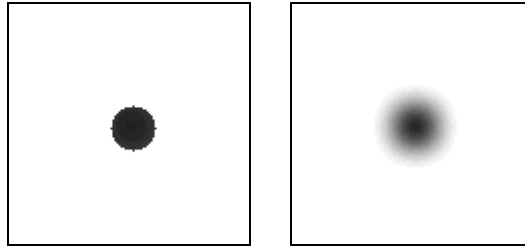


Abb. 30 a,b; Vergleich der Kontrastübertragungsfunktion, von konventioneller (a) und konfokaler Mikroskopie (b), das weiter ausgedehnte Gebiet in b) zeigt die Übertragung auch höherer Raumfrequenzen in das Abbild.

Das Sparrow-Kriterium allerdings, vgl. Gl. 76, liefert für das Konfokale Mikroskop mit

$$y = 0.32 \frac{\lambda}{NA}$$

eine moderate Erhöhung der Auflösung.

Abb. 30 a) zeigt die Kontrasttransferfunktion, d.h. die Abbildungseigenschaften im Frequenzraum, für ein konventionelles Mikroskop, dessen begrenzter Akzeptanzwinkel den erfassbaren Raumfrequenzbereich abrupt abschneidet. Abb. 30 b) ist die Kontrasttransferfunktion für ein konfokales Mikroskop, berechnet als Fouriertransformation der quadrierten PSF. Das weiter ausgedehnte Gebiet in b) bedeutet, daß höhere Raumfrequenzen übertragen werden können.

Viel bedeutsamer als die etwas größere laterale Auflösung ist die der konventionellen Mikroskopie überlegene axiale Auflösung. Zur Tiefenselektion in der konfokalen Mikroskopie tragen zwei Prozesse bei, die auch in Abb. 28 skizziert sind. Zum einen werden Objektpunkte, die sich nicht in der Fokusebene befinden schwächer beleuchtet, wenn der Lichtstrom eine größere Fläche durchdringen muß, und zum anderen wird dieser Objektpunkt nur unscharf auf die Lochblende abgebildet.

Das axiale Auflösungselement  $\Delta r$  ergibt sich<sup>77</sup> aus den Linsenparametern zu

$$\Delta r = \frac{\lambda}{4n \sin^2 \theta} = \frac{\lambda n}{4NA^2} \quad \text{Gl. 77}$$

und ist in der Praxis etwa doppelt so groß wie das laterale Auflösungselement. Im Gegensatz zur lateralen Auflösung hängt die axiale Auflösung quadratisch von der numerischen Apertur ab.

Ein zusätzlicher Vorteil der Abbildung nur eines Punktes ist bei der Fluoreszenzspektroskopie, daß bei der gezielten Untersuchung nur eines Objekts (Moleküls) andere nicht beobachtete, ebenfalls nicht unbegrenzt photostabile Moleküle im Bildfeld nicht dem Anregungslicht ausgesetzt werden.

### 3.2 Das Tieftemperatursystem

Die Basis des Experimentalaufbaues bildet ein Helium-Flußkryostat der Firma INPRO (PL) mit dem im gesamten Temperaturbereich von 1.5 K bis 300 K gearbeitet werden kann. Der Kryostat verfügt über 5 optische Zugänge, von denen der untere, axiale für den konfokalen Aufbau genutzt wurde. Der Kryostat zeichnet sich aus durch einen großen Heliumtank von 15 l, der lange Messzeiten von bis zu 12 h ermöglicht, und durch einen relativ großen Probenraumdurchmesser von 6 cm.

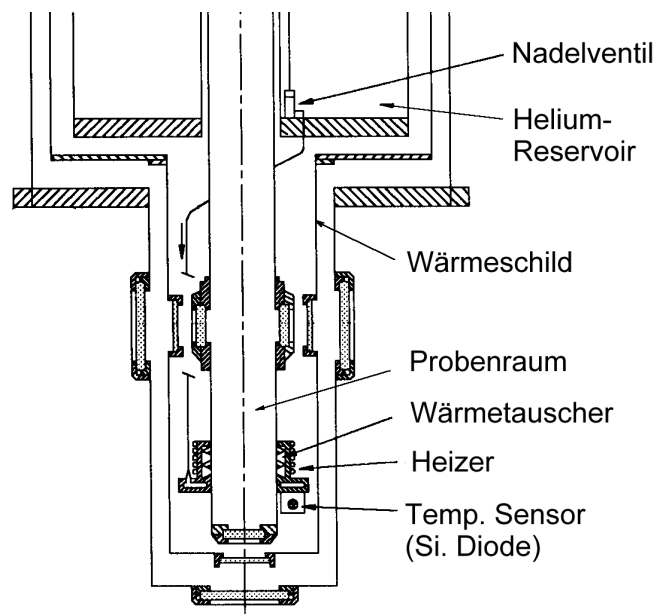


Abb. 31 Der innere Aufbau des benutzten Kryostaten in einer Querschnittsdarstellung

Der Probenraum ist an jedem optischen Durchgang durch je drei Quarzglasfenster vom Außenraum getrennt. Am unteren, benutzten Port wurde das mittlere (Wärmeschild-) Fenster entfernt, um die Reflektionsverluste des zu detektierenden Lichtes so gering wie möglich zu halten.

Durch die Einstellung von Gasstrom und Heizleistung wird die Temperatur der Probe bestimmt. Temperatursensoren (Si Dioden) an der Heizung und in der Nähe der Probe ermöglichen eine automatische Temperaturregelung. Die Funktion der Temperaturabhängigkeit des Sensors an der Probe wurde an den Fixpunkten 0 °C (H<sub>2</sub>O), 77 K (LN<sub>2</sub>), 4.2 K (LHe bei Normaldruck) und 1.6 K ( $\lambda$ -Punkt suprafluides LHe) kalibriert.

Neben dem Betrieb im Gasstrom kann der Probenraum auch mit flüssigem Helium (4.2 K, Normaldruck) oder suprafluidem Helium ( $<1.6$  K, Grobvakuum) gefüllt werden, was aber für die optische Abbildung nachteilig ist, da zum einen das Mikroskopobjektiv auf einen äußeren Brechungsindex von 1 ausgelegt ist und zum anderen Strömungen und Dichtefluktuationen des LHe zu einer deutlichen Bewegung und Schlierenbildung im Lichtstrahl führen. Die beste optische Abbildung wird bei tiefen Temperaturen mit geringstmöglichem Druck in der Probenkammer und minimalem Gasstrom erreicht.

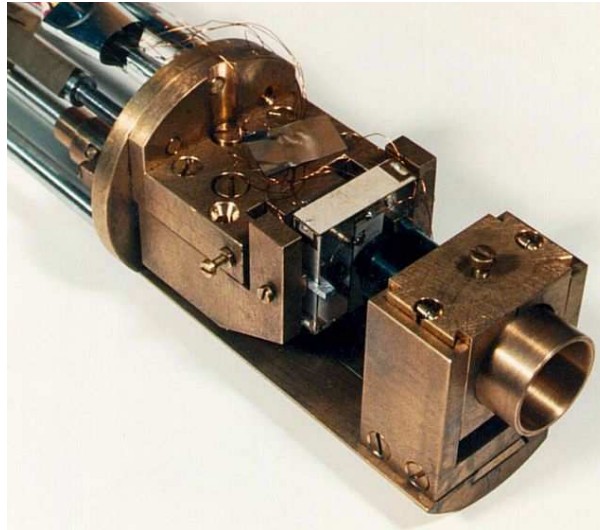
Für Magnet-Resonanz-Experimente ist eine Koaxialleitung im Probenraum vorhanden, mit der Mikrowellenleistung zur Probe gebracht werden kann. Die Koaxialleitung endet in einer Kurzschlußschleife von 5 mm Durchmesser auf der Rückseite der Probe.

### **3.3 Das optische System**

Für die optische Detektion der Fluoreszenz von einzelnen Molekülen und Quantensystemen bei Temperaturen von 1.6 K bis 300 K wurde ein kombiniertes Tieftemperatur-Konfokal- und Nahfeld-Mikroskop aufgebaut. Die Schwierigkeit dabei ist, daß sich nicht nur die zu untersuchende Probe im Kryostaten befinden muß, sondern auch zwei zentrale Teile der Detektion, das Mikroskopobjektiv und der Probenscanner. Da einzelne Moleküle durch eine endliche Lebensdauer des angeregten Zustandes nur eine begrenzte Rate an Fluoreszenz-Photonen emittieren ( $10^7$  bis  $10^8$  s $^{-1}$ ), ist es essentiell, einen möglichst großen Teil dieser in den vollen Raumwinkel emittierten Photonen auf den Detektor zu bekommen. Der Anteil an gesammelten Photonen steht in direktem Zusammenhang mit dem Raumwinkel der von der Detektion erfaßt wird. Für Optiken mit hoher numerischer Apertur gibt es nur zwei Alternativen: Hohlspiegel und Mikroskopobjektive. Um eine Erweiterbarkeit des Aufbaues zum Nahfeldmikroskop zu ermöglichen, sollte hier ein Mikroskopobjektiv verwendet werden.

Das Abrastern der Probe im konfokalen System kann entweder geschehen, indem die Probe durch den festen Fokus des Objektivs gefahren wird oder der Strahl in Form eines Laser-Scanning Konfokal-Mikroskopes bewegt wird. Da dieses System daraufhin konzipiert wurde, auch zum Nahfeldmikroskop erweiterbar zu sein, war nur der Probenscan-Ansatz möglich. Als Scanner wurde hier ein Scanrahmen<sup>78,79</sup> aus Piezo-Bimorphs gebaut, da diese Bimorphs einen großen Scanbereich bei Raumtemperatur besitzen (etwa 150  $\mu$ m), von dem auch bei der für Piezos typischen Reduktion um einen Faktor 5-10 bei tiefen Temperaturen noch ein ausreichender Teil erhalten bleibt. Um auch in z-Richtung den maximal möglichen Scanbereich zu erhalten, wurde ein ungeteilter Bimorph verwendet, der mit einem zentralen Loch ( $\varnothing$  3 mm) versehen wurde,





*Abb. 32 Probeneinsatz für den Kryostaten, man sieht den Bimorph-Scanrahmen und das Mikroskopobjektiv vor dem die Probe tragenden z-Piezo*

damit beiderseitiger Zugang zur Probe möglich ist. Die Bewegung des Scanners wurde mit einem Faserinterferometer (siehe Kapitel 2.9) kalibriert. Die Ansteuerung des Scanners erfolgt nichtlinear nach dem im Abschnitt 0.1 beschriebenen Weg, um die Piezohysterese zu kompensieren. Den Probeneinsatz, der die zentralen Komponenten dieses Aufbaues, den Scanrahmen, das Mikroskopobjektiv und Grobjustage-Schrauben, trägt, sieht man in Abb. 32. Im Betrieb hängt der Probeneinsatz senkrecht im Kryostaten, so daß das Mikroskopobjektiv durch das Bodenfenster optisch zugänglich ist.

Die Fluoreszenzdetektion erfolgte mit Avalanche Photodioden SPCM-AQ 200 der Firma EG&G. Diese peltiergeköhlten, aktiv gequenchten APDs sind die Detektoren der Wahl für Einzelphotonenzählung, wie sie in dieser Anwendung notwendig ist. Sie zeichnen sich aus durch eine hohe Detektionseffizienz von über 60% im roten Spektralbereich und über 50% im gesamten sichtbaren Bereich, eine geringe Dunkelzählrate von  $<30$  c/s und eine kompakte Bauweise. Die APD-Module liefern direkt einen TTL Impuls für jedes detektierte Photon, der leicht mit dem das Mikroskop steuernden Computer zu zählen ist.

Der komplette optische Aufbau ist in Abb. 33 zu sehen. Im Unterschied zum in Abb. 28 skizzierten Strahlengang wurde hier ein telezentrischer Aufbau gewählt, bei dem Parallelstrahlen zwischen dem Objektiv und der zusätzlichen Projektionslinse genutzt werden. Das hat den Vorteil des Wegfalls von zusätzlichen Aberrationen durch die Kryostatenfenster und völliger Freiheit in der Wahl der Position des Faserauskopplers und der Gruppe Projektionslinse-Detektor gegenüber dem Objektiv.

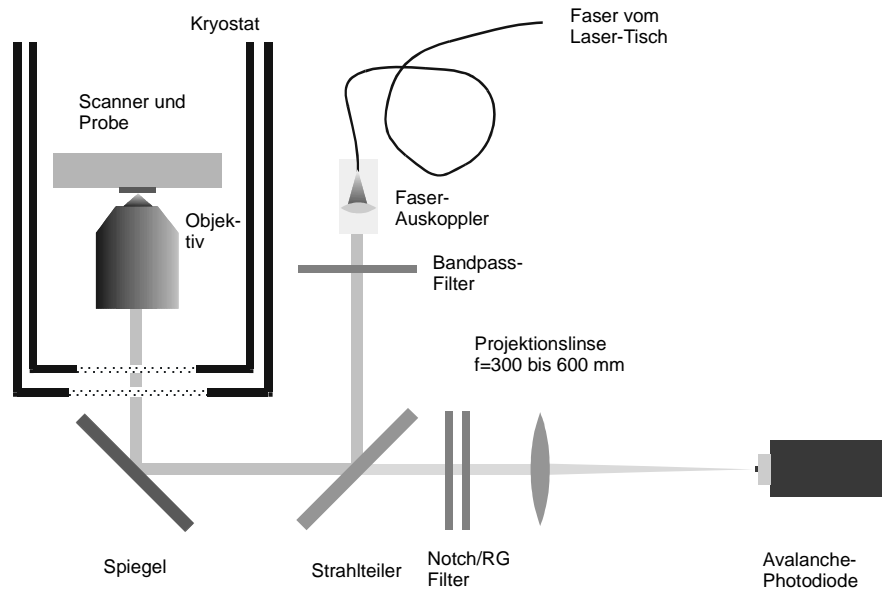


Abb. 33 Der optische Aufbau des Tieftemperatur-Konfokalmikroskopes

Das Anregungslicht, je nach Experiment eine Linie des Argonlasers oder das Licht des Farbstofflasers, wird mit einer Singlemode-Glasfaser auf den Experimentiertisch geleitet. In der Glasfaser entsteht unerwünschtes Fluoreszenz- und Raman-Licht, das mit einem Bandpassfilter, oder zusätzlich einem Prisma, nach dem Faserauskoppler entfernt wird, damit es sich nicht dem zu messenden Fluoreszenzsignal überlagert.

Vom Strahlteiler werden etwa 4% des primären Anregungslichtes auf das Mikroskopobjektiv gerichtet. Das vom Objektiv gesammelte Fluoreszenzlicht geht zum größten Teil durch den Strahlteiler und wird von der Projektionslinse auf die APD abgebildet. Da die Detektorfläche mit 100 oder 200  $\mu\text{m}$  (verschiedene Typen der APDs wurden verwendet) sehr klein ist, dient sie direkt als konfokale Lochblende.

Das Objektiv (Melles Griot) mit  $\text{NA}=0.86$  erzeugt nach Gl. 75 bei  $\lambda=600\text{ nm}$  einen theoretischen Durchmesser des Zentrums der Airy-Disk von  $2\Delta y=850\text{ nm}$  auf der Objektseite. Die Vergrößerung  $M$  des telezentrischen Aufbaus ist das Verhältnis der Brennweite der Projektionslinse  $f_p$  zur Brennweite des Objektives  $f_o=3.1\text{ mm}$ .

$$M = \frac{f_p}{f_o} \quad \text{Gl. 78}$$

Es wurden verschiedene Projektionslinsen zwischen 300 mm und 600 mm Brennweite benutzt. Die Designrichtlinie ist, daß das vergrößerte Zentrum des Beugungsmusters in der Probenebene die Lochblende genau ausfüllen soll.

$$M2\Delta y = D_p \quad \text{Gl. 79}$$

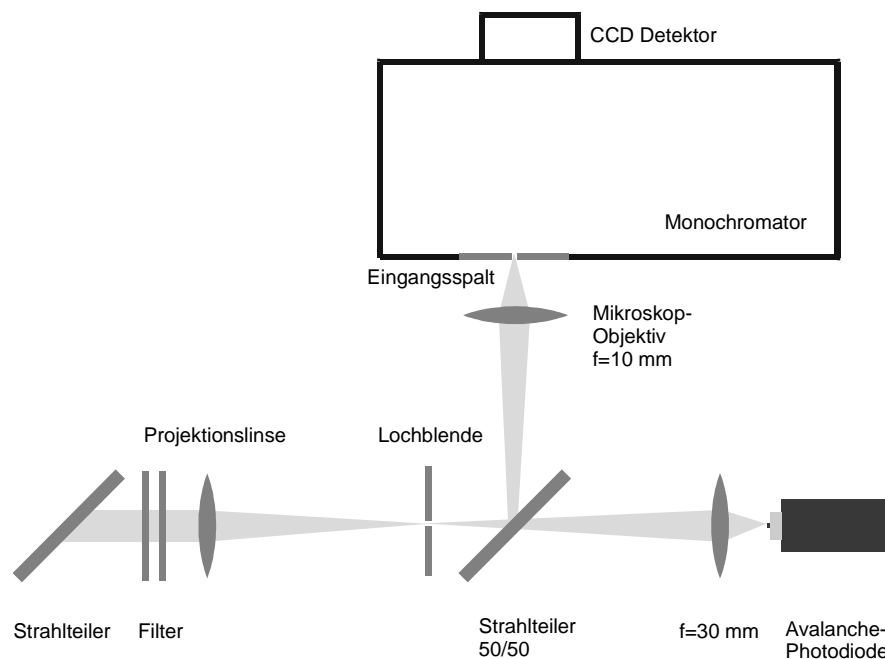


Abb. 34 Modifikation des Strahlenganges nach Abb. 33 zur gleichzeitigen Nutzung des CCD-Spektrometers

Für einen gegebenen Lochblendendurchmesser  $D_p$  läßt sich mit Gl. 78 und Gl. 79 die optimale Brennweite  $f_p$  der Projektionslinse berechnen. Für  $D_p=100\ \mu\text{m}$  ergibt das  $f_p=360\ \text{mm}$ .

Der Anregungsstrahl entstammt einem Faserauskoppler, der das Licht, das aus einer nicht-polarisationserhaltenden Singlemode-Faser kommt, mit einem  $12\times$  Objektiv ( $f_k=17\ \text{mm}$ ) in einen Parallelstrahl wandelt. Entsprechend der numerischen Apertur der Faser von  $NA_F=0.15$  entsteht ein Strahl mit Gaußschem Profil von  $2\cdot f_k\cdot NA_F=5.1\ \text{mm}$  Durchmesser, der gut dem Öffnungsdurchmesser des Abbildungsobjektives angepaßt ist. Nur mit einer ausgefüllten Apertur kann die gesamte Numerische Apertur des Objektives für die Anregung nutzbar gemacht werden. Durch die telezentrische Optik wird der  $4\ \mu\text{m}$  dicke Kern der Glasfaser mit einem Abbildungsmaßstab von  $f_o/f_k$  auf die Probe zu  $730\ \text{nm}$  abgebildet, und ist damit nicht auflösungsbegrenzend.

In einem Teil der Experimente, z. B. der Untersuchung von Diamant-Nanokristalliten, wurde im Detektionszweig zusätzlich ein Spektrometer bestehend aus Gitterspektrograph (Acton SP-275) und CCD-Kamera (Princeton Instruments) benutzt. Bei dieser Modifikation (Abb. 34) wird der Strahl auf eine Lochblende ( $D_p=100\ \mu\text{m}$ ) abgebildet, und der weiterlaufende Strahl mit einem 50/50 Strahlteiler in die beiden Wege zu CCD-Spektrometer und Detektor geteilt. Verkleinerte Abbildungen der Lochblende treffen auf die APD und den Eingangsspalt des Monochromators. Das Mikroskopobjektiv vor dem Monochromator ist so ausgewählt, daß der weitere Strahl das Gitter möglichst großflächig ausleuchtet, was für eine gute spektrale Auflösung wichtig ist. Der Durchmesser des Strahles auf dem ersten Konkavspiegel im Monochromator ist

$d_M = f_M / f_S \cdot d_O \approx 30$  mm, wobei  $f_M = 275$  mm die Brennweite des Konkavspiegels ist,  $f_S = 10$  mm die Brennweite des auf den Spalt abbildenden Objektivs und  $d_O = 1$  mm der Durchmesser des Strahles am Eingang des Objektivs.

Der Monochromator ist mit 3 Gittern von jeweils 300, 1200 und 1800 Linien/Zoll ausgestattet. Der CCD-Chip hat  $1752 \times 532$  Pixel auf einer Fläche von etwa  $5 \times 30$  mm. Gemessen wurden spektrale Auflösungen (FWHM) für die o.g. Gitter von jeweils  $20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $5 \text{ cm}^{-1}$ , und  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Als schmalbandige Lichtquelle für Anregungsspektren stand für die Untersuchungen ein Ring-Dye-Laser Coherent CR-699 mit wahlweise Rhodamin 6G oder DCM 110 als Laserfarbstoff zur Verfügung. Die Linienbreite dieses mit einer Autoscanner-Einheit ausgestatteten Lasers ist auf 1 MHz spezifiziert. Der Dye-Laser wird von einem 10 W Multiline  $\text{Ar}^+$  Laser Coherent Innova 300 gepumpt, dessen Linien nach Trennung durch ein Prisma auch direkt zur Fluoreszenzanregung benutzt wurden. Die Ausgangsleistung des Dye Lasers liegt zwischen 0.3 W und 1 W. Das Laserlicht wird mit Singlemodedfasern, Länge  $\sim 10$  m, auf den Experiment-Tisch geleitet.

Durch Verwendung von inkohärentem Licht für die Abbildung ließe sich die laterale Auflösung und durch Verwendung einer ringförmigen Strahlmode (*doughnut mode*) die Tiefenauflösung des Mikroskops geringfügig verbessern<sup>77</sup>.

### 3.4 Detektionseffizienz

Die Detektionseffizienz<sup>80</sup> des gesamten Aufbaues ist zum größten Teil bestimmt durch die Numerische Apertur des Objektivs, Reflektionsverluste an Glasoberflächen, spektrale Verluste durch die Kennlinie der verwendeten Filter, die Quanteneffizienz des Detektors und die Intensitätsverteilung im Beugungsmuster der Abbildung, die im günstigsten Fall 80% der Intensität im Zentralen Maximum erlaubt. Bei Messungen im Volumen, besonders bei Diamant, kommen Verluste durch Reflexion an der Probenoberfläche und Einschränkungen des beobachtbaren Raumwinkels durch den Einfluß des Brechungsindex der Probe hinzu.

#### Detektion von Molekülen auf Oberflächen:

Die beitragenden Verlustfaktoren sind im Einzelnen:

- Das verwendete Objektiv selbst hat eine Transmission von 70%.
- Jede Glasoberfläche bis etwa  $50^\circ$  Neigung im Strahlengang reflektiert ungefähr 4% des Lichtes. Für  $n$  Glasoberflächen akkumuliert sich ein Abschwächungsfaktor von  $(0.96)^n$ . Zwei Kryostatenfenster, ein Strahlteiler, eine Linse, ein Filter und ein APD-Fenster haben 12 Oberflächen, ergibt einen Faktor 0.61.

- Die Quantenausbeute der APD liegt bei etwa 50%.
- Die Intensitätsverteilung des Beugungsmuster besitzt 80% der Intensität im innersten Maximum.
- Eine numerische Apertur von 0.86 entspricht einem Öffnungshalbwinkel  $\theta_{\max}$  von  $60^\circ$ . Der Anteil I des Raumwinkels (d.h. der Anteil der umschließenden Kugeloberfläche), der damit abgedeckt wird, ist

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\theta_{\max}} 2\pi \sin \theta' d\theta' = \frac{1 - \cos \theta_{\max}}{2} \quad \text{Gl. 80}$$

$$= \underline{0.25}.$$

Alle diese Faktoren ergeben zusammengekommen ein oberes Limit der Detektionseffizienz von  $\alpha_{\text{det}} = 0.25 \cdot 0.7 \cdot 0.61 \cdot 0.8 \cdot 0.5 = \underline{4.3\%}$ . Dabei sind noch nicht enthalten: spektrale Verluste beim Herausfiltern der Fluoreszenz und die bevorzugte Abstrahlung von Dipolen auf Oberflächen in das optisch dichtere Medium<sup>81</sup>. Moleküle mit einem Übergangsdipol parallel zu einer Glasoberfläche strahlen theoretisch etwa 75% der Intensität in das Glas ab, da die Oberfläche aber z. B. von einem Wasserfilm bedeckt sein kann, läßt sich dieser Effekt schlecht für den allgemeinen Fall abschätzen.

Auch die Anregungsleistung wird mit mindestens einem Faktor  $\alpha_{\text{exc}} = (0.96)^4 \cdot 0.7 = \underline{0.59}$  gegenüber der Leistung abgeschwächt, die direkt nach dem Strahlteiler gemessen wird. Der Verlustfaktor läßt sich meistens leicht durch eine Erhöhung der primären Leistung ausgleichen, er muß aber bei einer Berechnung der auf die Probe treffenden Leistungsdichte berücksichtigt werden.

### Detektion von Emittlern im brechenden Medium:

Für den Fall der Fluoreszenzdetektion innerhalb eines brechenden Mediums (Diamant) kann Gl. 80 mit den Fresnellschen Formeln für den Anteil der Reflexion an der Oberfläche (vereinfachend abgeschätzt mit einer Polarisationsrichtung) und das Brechungsgesetz für die veränderten Winkel im Medium erweitert werden zu:

$$I = \frac{1}{2} \int_0^{\beta_{\max}} \left( 1 - \left( \frac{\sin(\beta - \alpha)}{\sin(\beta + \alpha)} \right)^2 \right) \sin \beta d\beta \quad \text{Gl. 81}$$

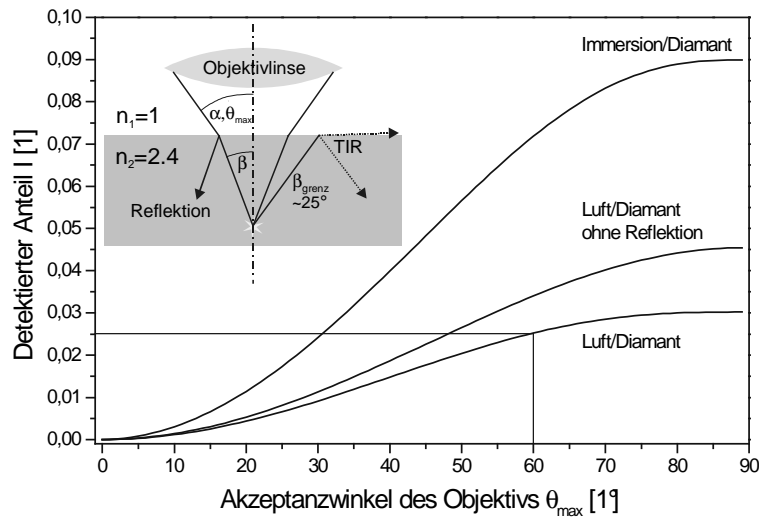


Abb. 35 Bei Detektion innerhalb eines brechenden Mediums entstehen Verluste durch Reflexion an der Oberfläche und die Einschränkung des detektierten Raumwinkels im Inneren (siehe Einsatz). Graphen: Die Detektionseffizienz für im Diamant befindliche Emittoren nach Gl. 81 für  $n_1=1$  (äußeres Medium Luft, mit und ohne Berücksichtigung der Reflexion),  $n_1=1.5$  (Immersionsöl) und  $n_2=2.4$  (Diamant);

dabei ist

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1} \sin \beta\right) \text{ der Winkel eines Lichtstrahles außerhalb des Mediums}$$

$$\beta_{\max} = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_{\max}\right) \text{ der Öffnungswinkel der Detektion im Medium.}$$

Abb. 35 demonstriert die hohen Verluste, die durch o.g. Effekte bei der Beobachtung von Farbzentren im Diamant entstehen (Kapitel 5). Schon bei senkrechtem Einfall werden an der Diamantoberfläche 17% des Lichts reflektiert. Gegenüber einem Detektionslimit von 25% im Fall von Molekülen auf Oberflächen können von der Fluoreszenz im Diamant außerhalb einer ebenen Grenzfläche nur maximal 2.5% des Lichts mit einem  $\text{NA}=0.86$  Objektiv nutzbar gemacht werden. Mit einer Antireflexschicht könnte die Detektionseffizienz um 35% auf 3.4% gesteigert werden (Reflexion=0 für alle Winkel vorausgesetzt). Selbst mit einer Spiegeloptik mit  $\text{NA}=1$  ist nach Abb. 35 für  $\theta_{\max}=90^\circ$  in Luft nur eine Steigerung auf 3.0% zu erreichen.

Zusammen mit den anderen schon diskutierten Faktoren ergibt sich eine Gesamteffizienz von  $\alpha_{\text{det}}=0.025 \cdot 0.7 \cdot 0.66 \cdot 0.8 \cdot 0.5 = \underline{0.46\%}$ . Bei der Benutzung einer nur bei Raumtemperatur möglichen Immersionsoptik ( $n_1=1.5$ ,  $\text{NA}=1.3$ ) liefert Gl. 81 einen Wert von 7.2%, fast dem dreifachen des Wertes für das Luftobjektiv.

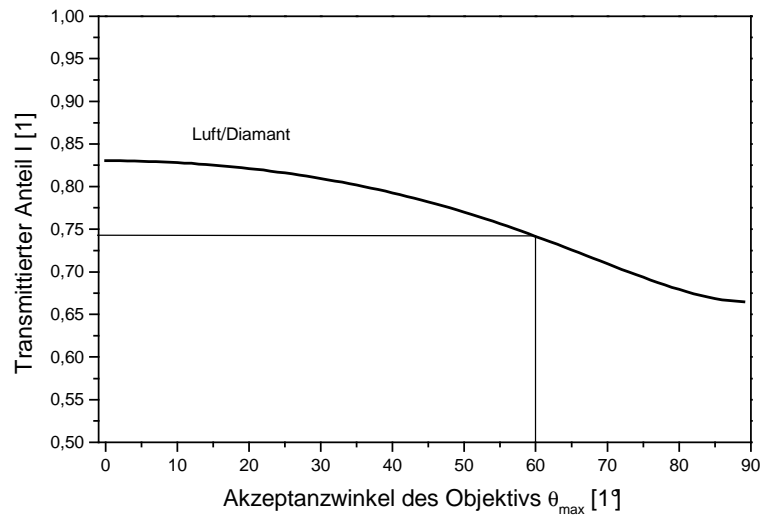


Abb. 36 Durch Reflexion an der Diamantoberfläche erreicht nur der dargestellte Anteil der Anregungsleistung die Farbzentren im Diamant

Der Abschwächungsfaktor für die Anregung entspricht ebenfalls Gl. 81, die dann auf die entsprechende Gleichung ohne Reflektionsfaktor normiert wird, das Ergebnis ist in Abb. 36 dargestellt.

Der Faktor für die Anregungsleistung, will man von der in den Kryostaten gehenden Lichtleistung auf die Leistungsdichte im Diamanten schließen, ist beim System Luft/Diamant bei  $NA=0.86$  zusammen mit den oben erwähnten Faktoren  $\alpha_{\text{exc}}=0.74 \cdot (0.96)^4 \cdot 0.7=\underline{0.44}$ .

## 4 Einzelne Farbstoffmoleküle auf Oberflächen

### 4.1 Einleitung

Moleküle auf Oberflächen zählen zu den häufigsten Untersuchungsobjekten der Einzelmolekülspektroskopie. Das Photobleichen, spektrale Sprünge und Intensitätsfluktuationen im Fluoreszenzlicht dieser Moleküle gehören zu den bemerkenswertesten Entdeckungen<sup>82,83,84</sup> bei der Untersuchung einzelner Moleküle und sind noch nicht vollständig verstanden. Deshalb sollen einige Aspekte dieser Erscheinungen in den folgenden Kapiteln näher untersucht werden.

Viele Experimente nutzen für die spektrale Selektion einzelner Moleküle die schmalen Linien aromatischer Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen<sup>85,86</sup>. Das ist auch der Ursprung<sup>87</sup> der Nutzung des TerryLens als Modellsystem, dessen Eigenschaften durch Untersuchungen in zahlreichen Arbeiten gut bekannt sind.

### 4.2 Einfluß der Temperatur auf das Photobleichen von Molekülen

Bei der optischen Untersuchung einzelner Moleküle bei Raumtemperatur wird schnell ein Prozeß deutlich, der die Untersuchungszeit eines solchen Moleküls begrenzt. Unter optischer Anregung photobleichen praktisch alle Farbstoffmolekül-Systeme nach kurzer Zeit. Für die meisten benutzten Fluoreszenzfarbstoffe ist die Gesamtzahl der von ihnen emittierten Photonen auf eine Größenordnung von etwa  $10^7$  begrenzt<sup>2,82</sup>, bevor sie zerstört werden. Bei gewöhnlichen Anregungsleistungen ist die mögliche Beobachtungsdauer dadurch oftmals auf unter eine Sekunde beschränkt.

Zur Erklärung des irreversiblen Verschwindens der Fluoreszenz einzelner Chromophore wurden im wesentlichen drei prinzipielle Mechanismen gefunden. Der wichtigste Mechanismus ist die photogetriebene strukturelle Zerstörung des Moleküls. Ein weiterer Prozeß ist die weite spektrale Verschiebung von Absorptions- und Emissions-Maximum, so daß das Molekül nicht mehr spektral selektiert ist. Bei komplexen Systemen mit weitreichender Kopplung einzelner Chromophore, z. B. konjugierten Polymeren, führt die Möglichkeit eines effektiven intramolekularen Energietransfers dazu, daß durch optische Anregung gebildete Exzitonen in Störstellen eingefangen werden und dort strahlungslos rekombinieren<sup>96</sup>. Damit ist in diesem Fall die Fluoreszenz-Quantenausbeute stark reduziert.

Die zum Photobleichen führenden strukturellen, d. h. chemischen, Veränderungen sind das optisch induzierte Aufbrechen von Bindungen und in erster Linie die Reaktion mit Sauerstoff. Die Oxydation wird dadurch begünstigt, daß organische Moleküle in ihrem langlebigen Triplett-



Zustand mit Sauerstoffradikalen reagieren können, die ihrerseits einen Triplett-Grundzustand besitzen<sup>88,3</sup>. Durch gegenseitige Triplett-Annihilation wird reaktiver Singulett-Sauerstoff erzeugt. Dieses Wissen wird zur Erhöhung der Photostabilität von Fluoreszenzfarbstoffen bei der Mikroskopie ausgenutzt, indem Triplett-Quencher oder Radikal-fangende Stoffe zugegeben werden<sup>89,77</sup>. Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur ist es aussichtsreich, die Lebensdauer von Molekülen durch eine Absenkung der Temperatur zu verlängern. Um diese Abhängigkeit zu studieren, wurde der Einfluß der Temperatur auf die Photostabilität eines Einzelmolekülsystem untersucht.

#### 4.2.1 Terrylen als Einzelmolekülsystem

Terrylen zeichnet sich durch einen extrem hohen Absorptionsquerschnitt, eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und eine hohe Photostabilität aus. Das in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Terrylen ist das dritte Mitglied der Familie der Rylene. Es ist gekennzeichnet von einem  $\pi$ -Elektronen-System in der Ebene der Kohlenstoffringe, der Übergangsdipol liegt in der Richtung der langen Achse<sup>90</sup>.

Eigenschaft	Wert
typ. Abs./Emiss.-Maximum	570-580 nm
Fluoreszenz-Q.-Ausbeute <sup>91,94</sup> $\Phi_f$	0.7-1
Lebensdauer <sup>94</sup> $T_1$	3.8 ns
$\gamma_{\text{hom}}=1/(2\pi T_1)$ <sup>91</sup>	49 MHz
Absorptionsw.-Querschnitt <sup>94</sup> $\sigma$	$2.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$
Triplett-Bevölkerung <sup>92</sup> $k_{23}$ (in p.-Terph.)	$T_x: 320 \text{ s}^{-1}$ $T_y: 181 \text{ s}^{-1}$ $T_z: 38 \text{ s}^{-1}$
Triplett-Entvölkerung <sup>92</sup> $k_{31}$ (in p.-Terph.)	$T_x: 2961 \text{ s}^{-1}$ $T_y: 1761 \text{ s}^{-1}$ $T_z: 319 \text{ s}^{-1}$

Tab. 2 Übersicht der wichtigsten photophysikalischen Parameter von Terrylen

Durch seine Struktur ist Terrylen ein sehr festes Molekül, das keine beweglichen Gruppen hat, die Konformationsänderungen ausführen könnten, die zusätzliche Dunkelzustände und Sprünge

der Richtung des Übergangsdipols verursachen könnten<sup>93</sup>. Durch die kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes und die geringe ISC-Wahrscheinlichkeit kann das Terrylen sehr hohe Fluoreszenzraten emittieren. Die wichtigsten photophysikalischen Parameter des Terrylens sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die angegebenen Zahlen sind typische Werte, die mit der jeweiligen Umgebung des Moleküls (Matrix) variieren.

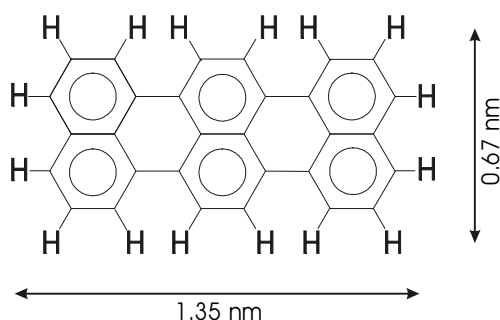


Abb. 37 Struktur des Terrylen-Moleküls  $C_{30}H_{16}$ . Die Größenangaben sind eine Abschätzung aus typischen Bindungslängen<sup>94,95</sup>; Molekulargewicht  $M=376.46$  g/mol

Die Struktur des Terrylenmoleküls ist in Abb. 37 zusammen mit einer Abschätzung der räumlichen Maße dargestellt.

Zur Herstellung der Proben wurde eine kleine Menge Terrylen in Azeton gelöst und in zwei Schritten mit Azeton verdünnt, so daß eine Ausgangslösung mit einer Konzentration von  $7 \cdot 10^{-9}$  mol/l entstand. Diese Lösung wurde mittels Spincoating auf sorgfältig gereinigte Mikroskop-Deckgläser aufgebracht. Die Herstellung der Proben für die Experimente des Abschnitts 4.3 erfolgte analog, jedoch wurde die Oberfläche der Deckgläser vor dem Aufbringen der Terrylenlösung silanisiert, was ausführlicher im entsprechenden Abschnitt erläutert wird.

#### 4.2.2 Messungen und Auswertung

Mit Emissionsspektren wurde die energetische Lage des Emissionsmaximums des Terrylens auf der verwendeten *fused-silica* Oberfläche ermittelt. Für verschiedene Moleküle liegt dieses Maximum zwischen 620 und 630 nm Wellenlänge. Da für alle Moleküle eine ZPL beobachtet wurde, kann auch auf das Absorptionsspektrum geschlossen werden, dessen Maximum ebenfalls im genannten Wellenlängenbereich liegt.

Die optische Anregung erfolgte nichtresonant bei 577 nm. Als Anregungslichtquelle diente ein Farbstofflaser CR-699 von Coherent, der mit Rhodamin 6G betrieben wurde. Ramangestreutes Licht und Fluoreszenzlicht der Transportfaser wurden mit einem Bandpaß bei 577 nm entfernt. Das gesammelte Fluoreszenzlicht wurde mit einem holographischen Notch-Filter bei der Anre-

gungswellenlänge und einem Rotglas RG 610 vom elastisch gestreuten Anregungslicht getrennt. Für alle Untersuchungen wurde das in Abschnitt 0.1 beschriebene Tieftemperatur-Konfokalmikroskop benutzt. Alle Versuche zur Photostabilität der Moleküle erfolgten im Kryostaten in Helium-Atmosphäre. Das Vorhandensein von Spuren von Sauerstoff kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden.

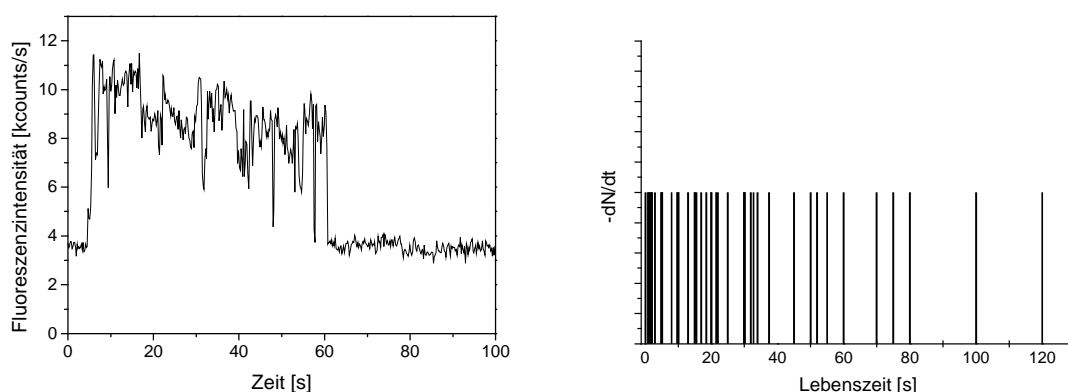


Abb. 38 a,b; (a) Beispiel für einen Zeittrace der Fluoreszenzintensität eines Moleküls bei 230 K und 55  $\mu$ W Anregungsleistung; (b) Mit einer Linie markiert sind die Zeiten, zu denen eines der bei dieser Temperatur untersuchten Moleküle verlosch.

Zur Bestimmung der Photostabilität wurde nach der Aufnahme eines Übersichtsbildes wie in Abb. 42 bei verschiedenen Temperaturen der Scanner auf eines der sichtbaren Moleküle positioniert und bei kontinuierlicher Anregung die Fluoreszenzintensität im Zeitverlauf aufgezeichnet. Die Zeit bis zum endgültigen Verlöschen der Fluoreszenz wurde dann bei jeder untersuchten Temperatur für eine Vielzahl von Molekülen ausgewertet. Ein Beispiel für einen solchen Zeitverlauf der Fluoreszenz ist Abb. 38 a). Bei Position 5 s wurde der Scanner auf das Molekül positioniert. Nach 55 s stark fluktuierender Emission bricht die Fluoreszenz abrupt ab und das Signal bleibt auf dem Hintergrund-Niveau.

Für die Verteilung der Photostabilität über eine Anzahl von Molekülen soll nachfolgend ein Modell entwickelt werden.

Die Aufzeichnung der Zeiten, zu denen jeweils eines der untersuchten Moleküle irreversibel erlosch (Abb. 38 b) entspricht der zeitlichen Veränderung eines virtuellen Ensembles aus den 46 Molekülen, die in diesem Beispiel für  $T=230$  K nacheinander untersucht wurden. Die Größe der statistischen Gruppe ist so auch die Anfangszahl  $N_0$  der Moleküle im virtuellen Ensemble. Grafik Abb. 38 b) entspricht somit der Veränderung der Population des Ensembles, also  $dN/dt$ . Ein Integrieren von Abb. 38 b) zeigt dann natürlich die Größe der noch aktiven Population  $N(t)$ , Abb. 39.

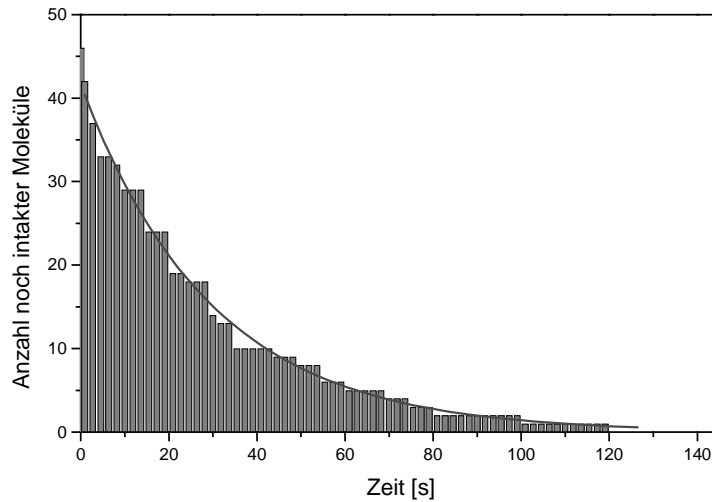


Abb. 39 Aus der zeitlichen Integration der Daten von Abb. 38b hervorgegangene Population der Gruppe der noch intakten und fluoreszierenden Moleküle  $N(t)$  zusammen mit einem exponentiellen Fit.

Der Prozeß des Photobleichens wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit immer dann eintreten, wenn das Molekül in einem angeregten Zustand ist. Der Anteil der Zeit, in dem der angeregte Singulett-Zustand oder der Triplett-Zustand bevölkert sind, steigt mit der Anregungsleistung. Bei linearer Näherung der Abhängigkeit der Populationen von der Anregungsleistung, was bei nicht sättigender Anregung zulässig ist, geschieht das Photobleichen mit einer zur Leistung proportionalen Wahrscheinlichkeit pro Zeitintervall. Ein linearer Zusammenhang zwischen reversiblen Übergängen in dunkle Zustände und der Anregungsleistung wird z. B. in Ref. /96/ gefunden.

In diesem Modell, in dem der Prozeß des Photobleichens in jedem Zeitintervall mit der gleichen Wahrscheinlichkeit stattfinden kann, ist eine Analogie zum radioaktiven Zerfall offensichtlich, allerdings mit einer von der Anregungsleistung  $P$  (bzw. der von  $P$  erzeugten Leistungsdichte) abhängigen Zerfallswahrscheinlichkeit  $W(P)$ . Die Zerfallszeit  $\tau$  ist das Inverse der Zerfallswahrscheinlichkeit  $W$ . Mit einer dafür eingeführten charakteristischen Dosis  $D$  als Proportionalitätsfaktor wird dann

$$\tau = \frac{D(T)}{P} . \quad \text{Gl. 82}$$

In einem solchen Zerfallsmodell ist die zeitabhängige Population der Gruppe der noch nicht zerstörten Moleküle beschrieben durch

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau(T,P)}} . \quad \text{Gl. 83}$$

Die für eine Anregungsleistung typische Zerfallszeit  $\tau$  ergibt sich aus einem Fit nach Gl. 83 in die Kurve  $N(t)$ . Der in Abb. 39 eingezeichnete Fit liefert eine Zeitkonstante von  $\tau=29.5$  s. Für das Beispiel ergibt Gl. 82 bei der bekannten Anregungsleistung  $P=55 \mu\text{W}$  damit die charakteristische Dosis  $D=1625 \mu\text{Ws}$ . Bei bekanntem Fokusbereich und bekannter Anregungseffizienz, siehe Kapitel 3.3 und 3.4, kann die Dosis auch auf die entsprechende Leistungsdichte umgerechnet werden, das Ergebnis ist durch die Vielzahl der einfließenden Faktoren aber weniger genau. Die Zeitkonstante des Zerfalls in Abb. 39 wird nicht beeinflusst, wenn aus meßtechnischen Gründen keine sehr kurzen Lebenszeiten gemessen werden können, also keine Statistik für solche Moleküle vorliegt.

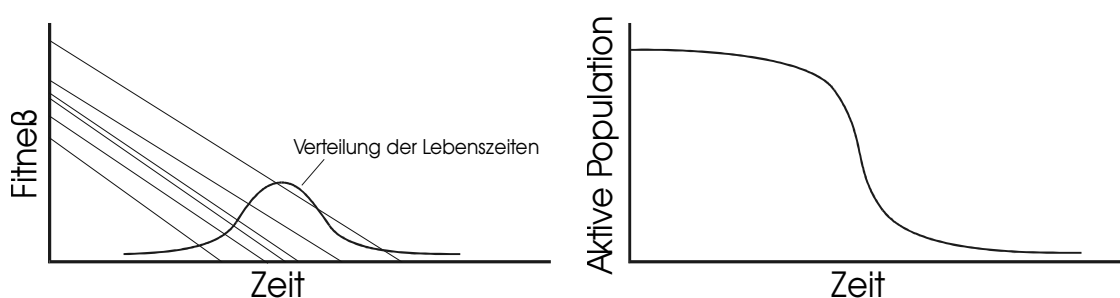


Abb. 40a,b; Für die Lebensdauer der Moleküle zu erwartende Ergebnisse bei einem Modell einer vorgegebenen maximalen Anzahl von Anregungszyklen. a) Verlauf der 'Fitneß' der Moleküle. Bei einer angenommenen Verteilung der Anfangsfiteß und der Alterungsgeschwindigkeit ergibt sich eine Verteilung der Lebenszeiten um einen Mittelwert. b) Größe der noch aktiven Population.

Zum Vergleich seien hier die Ergebnisse angeführt, die man in einem Modell erwarten würde, das eine festgelegte maximale Anzahl von Anregungszyklen für ein Molekül annimmt.

Dieses Modell soll mit Abb. 40 illustriert werden. Die nach einer gewissen Zeit der Bestrahlung noch übrigbleibende Anzahl von Anregungszyklen, nach deren Absolvierung das Molekül photobleicht, ist als die 'Fitneß' des Moleküls dargestellt. Für die Anfangsfiteß und die Alterungsrate wurde eine Gauss-Verteilung um einen Mittelwert angenommen. Das führt ebenfalls zu einer Gauss-Verteilung der resultierenden Lebenszeit. Der Verlauf der Größe der noch aktiven Population in Abb. 40 b), der sich wieder als Integration über die Lebenszeiten ergibt, ist in direktem Vergleich zu Abb. 39 zu sehen. Es wird deutlich, daß mit einer Kurve vom Typ der Abb. 40 b) das in den Messungen gefundene Verhalten nicht repräsentiert werden kann.

Die gute Übereinstimmung des ersten Modells, der zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeit, mit den Meßwerten zeigt, daß die Moleküle nicht *altern*, d.h. ein Molekül das schon eine gewisse Dosis Bestrahlung überstanden hat, hat die gleiche Wahrscheinlichkeit in einem anschließenden Zeitintervall zu verlöschen, wie ein noch unbestrahltes Molekül. Der monoexponentielle Zerfall in Abb. 39 ist ein Indiz dafür, daß nur ein Prozeß für das Photobleichen aller untersuchter Moleküle verantwortlich ist.

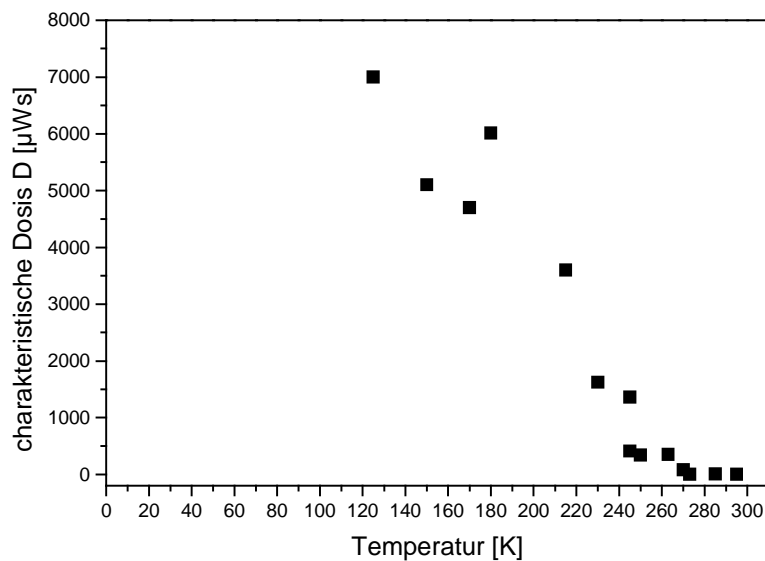


Abb. 41 Zusammenfassung der bei verschiedenen Temperaturen ermittelten charakteristischen Dosis bis zum Eintreten des Photobleichens.

Abb. 41 ist der sich aus den Messungen ergebende Verlauf der Photostabilität mit der Temperatur, ausgedrückt durch die jeweilige charakteristische Dosis.

Bemerkenswertes Ergebnis ist, daß schon eine Verringerung der Temperatur auf Werte um 260 K eine Erhöhung der Photostabilität auf das zweihundertfache gegenüber dem Raumtemperatur-Wert bewirkt ( $D_{263\text{ K}}=350\text{ }\mu\text{Ws}$ ,  $D_{295\text{ K}}=1.6\text{ }\mu\text{Ws}$ ). Demnach kann schon eine moderate Verringerung der Temperatur Experimente ermöglichen, die bei Raumtemperatur aufgrund der kurzen Lebensspanne nicht durchführbar sind.

Ein zweiter Punkt, den man an Abb. 41 erkennen kann ist, daß der Umschwung in der Photostabilität bei etwa 270 K stattfindet. Diese Temperatur trifft zusammen mit dem Gefrierpunkt von Wasser. Möglicherweise ist die Probenoberfläche von einem dünnen Wasser-Adsorbatfilm bedeckt, der auch durch das Abpumpen des Kryostaten und das Spülen mit trockenem Helium nicht entfernt wird. Gefriert dieser Wasserfilm, so sollte sich die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff deutlich reduzieren, was die erhöhte Photostabilität erklären würde. Unterhalb von 270 K müßte dann ein zweiter Prozeß eine weitere Zunahme der Photostabilität erzeugen. Eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der auf die Anregungsleistung normierten Zerfallswahrscheinlichkeit  $W/P=1/D$  mit einem Arrheniusgesetz ist im Temperaturbereich um 270 K nicht möglich. Ein Zusammenhang der Form  $W/P=c\cdot\exp(-E_A/k_B T)$  kann keinen so schnellen Anstieg der Zerfallswahrscheinlichkeit mit steigender Temperatur erklären. Das Verhalten unterhalb etwa 220 K läßt sich dagegen mit dem temperaturaktivierten Verhalten einer chemischen Reaktion beschreiben. Die notwendige Aktivierungsenergie liegt bei  $3\cdot 10^{-22}\text{ J}$ , entsprechend 22 K.

### 4.3 Fluoreszenzdynamik

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse gezeigt werden, die bei der Untersuchung der Dynamik der Fluoreszenzintensität und der spektralen Position einzelner Terrylen-Moleküle auf silanisier-ten Glasoberflächen<sup>34,100</sup> gewonnen wurden.

#### 4.3.1 Silanisierung von Glasoberflächen

Entsprechend der Beschreibung im Abschnitt 4.2.1 wurden zur Probenpräparation Terrylen-Moleküle auf eine silanierte Glasoberfläche aufgebracht. Die Silanisierung der Oberfläche dient der Herstellung einer sehr homogenen und spezifisch funktionalisierten Oberflächenstruktur, gegenüber der im mikroskopischen Maßstab sehr unregelmäßigen Oberfläche der Silica-Mikroskopdeckgläser. Bei der Silanisierung werden in diesem Fall langkettige Kohlenwasserstoffe mit einer  $\text{SiCl}_3$  Endgruppe an eine  $\text{SiOH}$  Endgruppe der Glasoberfläche gebunden, so daß eine Bindung vom Typ  $\text{Si-O-Si}$  entsteht, dabei wird ein  $\text{HCl}$  Molekül freigesetzt. Die Glasoberfläche wird vorher mit einer  $\text{HF}$ -Lösung aktiviert, um die benötigte  $\text{SiOH}$ -Terminierung großflächig zu erzeugen. Zur Präparation wurde Oktadekyltrichlorsilan benutzt, das sich aus einer 1%igen Lösung in Toluol bei Raumtemperatur innerhalb etwa einer Minute an die Glasoberfläche bindet. Die Ketten bestehen bei diesem Silan aus 18 Kohlenstoffatomen. Das Ergebnis ist eine fest an das Glas gebundene Monolage aus parallel angeordneten Alkanketten, die näherungsweise senkrecht auf der Oberfläche stehen. Die neue Oberfläche ist durch die Wirkung der Alkanketten stark hydrophob.

#### 4.3.2 Intensitätsfluktuationen

Der resonante Übergang des Terrylens liegt auf dieser Oberfläche bei 630 nm, was mit Emissionsspektren ermittelt wurde. Die Moleküle wurden nichtresonant bei 577 nm angeregt, das Fluoreszenzlicht wurde wieder mit einem holographischen Notch-Filter und einem 610 nm Rotpaß-Filter extrahiert.

In dem Scanbild von Abb. 42 sieht man auch am Terrylen das typische Blinken<sup>97</sup> einzelner Moleküle. Da die konfokalen Bilder pixelweise scannend aufgenommen werden, zeigen sie auch immer die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität. Die meisten Moleküle zeigen innerhalb der zeitlichen Auflösung der Scanbilder eine starke Dynamik in der Fluoreszenzrate.

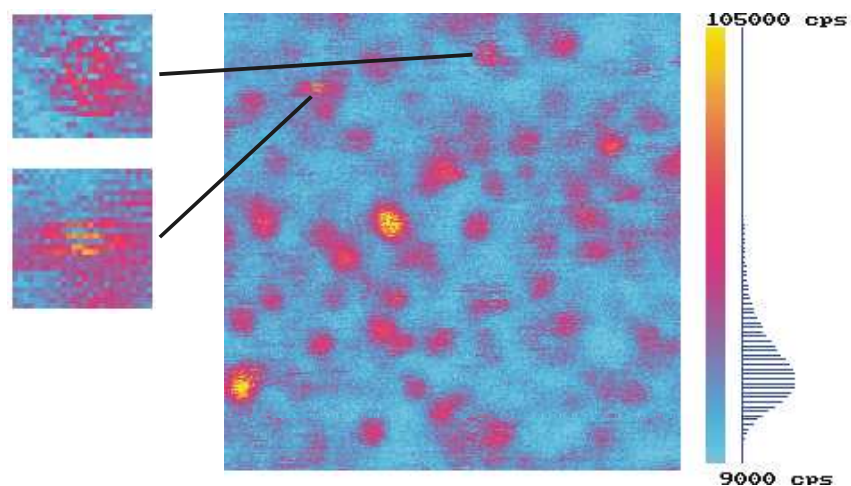


Abb. 42 Konfokales Fluoreszenzbild von einzelnen Terrylen-Molekülen auf einer silanisierten Silica-Oberfläche. Temperatur 200 K, Bildausschnitt  $30 \times 30 \mu\text{m}$ , Scangeschwindigkeit 2 ms/Pixel, Anregungsleistung  $70 \mu\text{W}$ .

Die beiden vergrößerten Ausschnitte der Abbildung verdeutlichen die unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen die Fluktuationen der Fluoreszenzintensität stattfinden können. Schnelle Änderungen erscheinen als abrupte Intensitätssprünge zwischen aufeinanderfolgenden Pixeln, langsame Prozesse sind als Helligkeitsunterschiede in aufeinanderfolgenden Zeilen zu sehen.

Während in klassischer Ensemble-Spektroskopie die mittlere gemessene Fluoreszenzintensität die wichtigste Observable ist, sind für die Einzelmolekülspektroskopie die Fluktuationen der Fluoreszenzintensität von besonderem Interesse. Die beobachteten Quantensprünge werden als Beweis der Beobachtung eines einzelnen Quantensystems angesehen.

Die Zeitskalen dieser Fluktuationen lassen sich mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität analysieren<sup>98</sup>. Die Autokorrelation eines typischen Moleküls der Abb. 42 ist in Abb. 43 dargestellt. Sie zeigt zwei exponentielle Zerfälle, die in Abb. 43 mit entsprechenden Fit-Kurven gekennzeichnet sind. Der Zerfall bei 0.1 ms ist durch den Vergleich mit Messungen an Terrylen auf anderen Oberflächen und durch die Intensitätsabhängigkeit eindeutig dem ISC des Terrylen zuzuordnen. Der zweite Zerfall bei 41 ms rührt von den beobachteten Fluktuationen her und zeigt exakt deren charakteristische Zeitskala. Die Ausbildung eines exponentiellen Zerfalles bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeiten (Raten) für die Übergänge von hell nach dunkel und umgekehrt während der Meßzeit von etwa 30 Sekunden unverändert bleiben. Die charakteristische Zeitkonstante der Intensitätsfluktuationen variiert dagegen zwischen den individuellen Molekülen im Bereich von etwa 2 ms bis 100 ms.

Eine Verringerung der Fluoreszenzrate während der beobachteten Dunkelphasen kann in einer groben Unterteilung drei möglichen Ursachen zugeordnet werden.



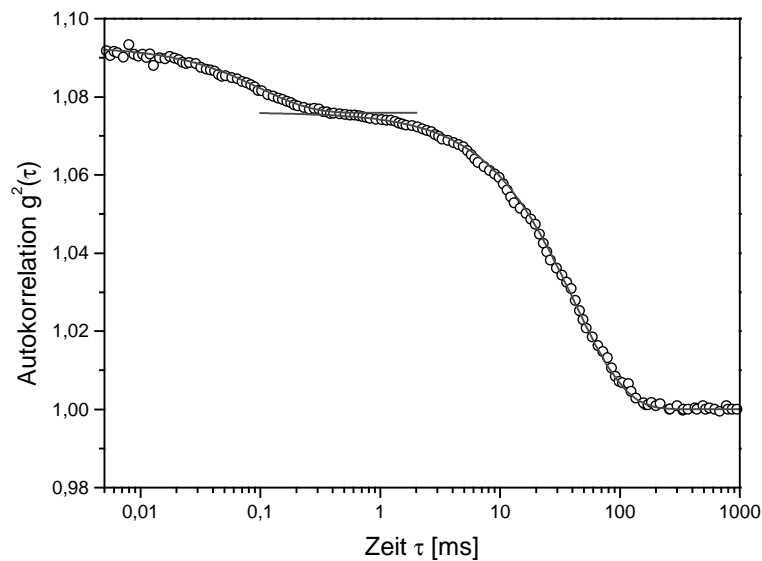


Abb. 43 Autokorrelation der Fluoreszenzintensität eines Terrylenmoleküls aus Abb. 42.

Die erste Möglichkeit ist eine Verringerung der Absorption, z. B. durch eine veränderte spektrale Selektion, eine Veränderung der Orientierung zwischen Übergangsdipol und Laserpolarisation oder eine Verringerung des Absorptionsquerschnittes. Die zweite Möglichkeit ist eine Beschränkung der Folge der Anregungszyklen durch die Erhöhung der ISC-Rate und der Verlängerung der Triplettlebenszeit<sup>99</sup>. Die dritte mögliche Ursache ist eine Verringerung der Emission nach unbeeinflusster Absorption. Eine solche Veränderung ist gleichbedeutend mit einer Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute, und kann hervorgerufen werden durch begünstigte strahlungslose Relaxationswege.

In einigen Veröffentlichungen wurde die Bedeutung der einzelnen oben angeführten Prozesse überprüft. In zwei unabhängigen Arbeiten<sup>100,101</sup> wurde gefunden, daß die Umorientierung des Übergangsdipols keine entscheidende Rolle bei der Erklärung der Intensitätsfluktuationen spielt. Dagegen wurden Hinweise darauf gefunden, daß Sprünge in einen metastabilen Triplettzustand<sup>3</sup> und spektrale Diffusion<sup>102</sup> für die beobachteten Fluktuationen verantwortlich sind. Es wurden auch Beispiele gefunden, in denen eine Veränderung der Fluoreszenzquantenausbeute Übergänge in Dunkelzustände hervorruft<sup>96</sup>. Man könnte auch vermuten, daß die räumliche Diffusion die Moleküle aus dem Fokus von Detektion und Anregung bewegt. Die in Ref. /103/ gefundenen Diffusionskonstanten von in diesem Fall Rhodamin 6G lassen aber darauf schließen, daß sich ein solches Molekül innerhalb einer Sekunde nur etwa 0.1 nm weit bewegt, eine Entfernung, die viel kleiner als ein typischer Durchmesser des Detektionsfokus ist. Die Diffusionskonstanten lassen sich für eine Abschätzung des Verhaltens sicher auch auf das System Terrylen/silanisiertes Glas übertragen.

Aus den vorliegenden Daten ist ohne weitere Experimente keine Schlußfolgerung auf die hier dominierende Ursache für das Blinken der Terrylenmoleküle möglich. Die spektrale Diffusion wird im nächsten Kapitel als mögliche Ursache der Intensitätssprünge diskutiert, kann aber wegen der nur geringen Weite der spektralen Sprünge als Ursache ausgeschlossen werden.

In weiterführenden Experimenten könnte die Abhängigkeit der Zeitkonstanten der in den Korrelationen auftretenden Zerfälle von der Temperatur und Anregungsleistung untersucht werden, um eine mögliche Photoaktivierung der Intensitätssprünge nachzuweisen oder Aktivierungsenergien für vibronische Vorgänge zu ermitteln.

### 4.3.3 Spektrale Diffusion

Die in vielen Systemen die Fluoreszenzdyamik bestimmende spektrale Diffusion kann durch mehrere Prozesse hervorgerufen werden. Eine Veränderung der energetischen Positionen der elektronischen Zustände des Moleküls ist die Folge von intramolekularen Konformationsänderungen<sup>104</sup> oder wird erzeugt durch Kopplung an Mehr-Niveau Systeme der Umgebung oder eine Veränderung der räumlichen Lage des Moleküls in einer inhomogenen Umgebung. Um die spektrale Diffusion als Ursache für die Intensitätsfluktuationen zu überprüfen, wurden Emissionsspektren dieser Moleküle aufgenommen.

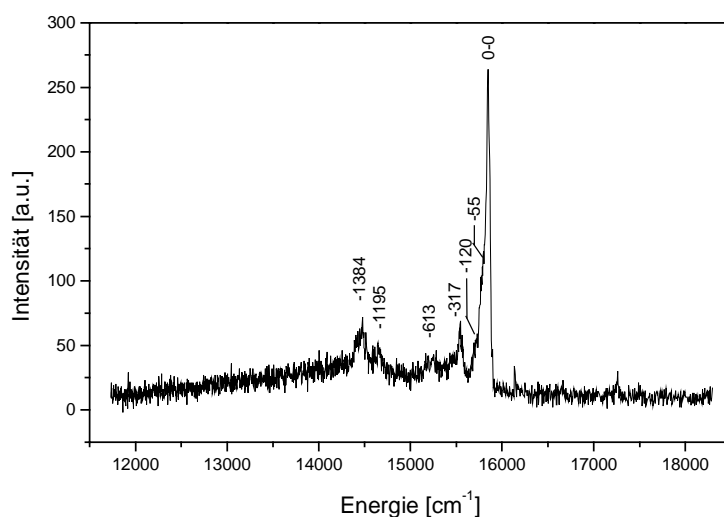


Abb. 44 Emissionsspektrum eines einzelnen Terrylenmoleküls bei  $T=6\text{ K}$  auf einer silanisierten Glasoberfläche. Angegeben sind die relativen Positionen der Schwingungsniveaus gegenüber der ZPL.

Die Spektren zeigen bei Raumtemperatur Breiten von etwa 20 nm und keine detektierbaren spektralen Sprünge, die größer als die Linienbreite sind.

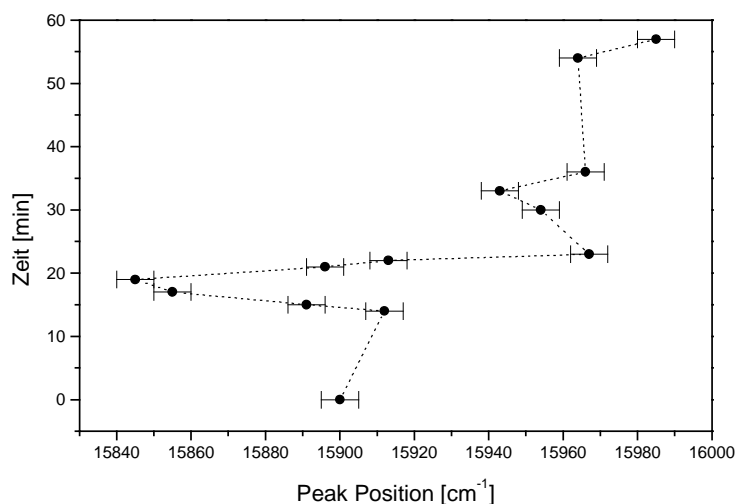


Abb. 45 Trajektorie der spektralen Diffusion der ZPL des Terrylenmoleküls von Abb. 44 innerhalb von einer Stunde Beobachtungszeit

Da die Anregung weit entfernt vom Maximum der Absorption erfolgt, wären sehr große spektrale Sprünge des Absorptionsmaximums nötig, um die beobachteten großen Intensitätsveränderungen zu erklären. Damit kann die spektrale Diffusion in diesem Fall als Ursache für die Fluktuationen ausgeschlossen werden.

Die spektrale Diffusion wird erst bei einer Verringerung der Temperatur und einer einhergehenden Verschmälerung der Emissionslinie sichtbar. Abb. 44 zeigt ein typisches Emissionsspektrum bei  $T=6$  K.

Das Spektrum zeigt eine deutliche Nullphononenlinie und mehrere Schwingungsmoden. Bei der Auswertung der Positionen des Nullphononenüberganges für eine Reihe aufeinanderfolgende Spektren über einen Zeitraum von einer Stunde (Abb. 45) wird sichtbar, daß die Energie des Überganges langsamen stochastischen Veränderungen unterliegt. Die Verschiebung der Übergangsenergie ist wahrscheinlich die Folge von Umordnungen der Alkanketten der silanisierten Oberfläche. Innerhalb der Meßzeit für ein Spektrum (1 min) kann die Diffusion nicht größer sein, als es die gemessene Linienbreite mit  $35\text{ cm}^{-1}$  zuläßt.

Da die Moleküle hier auf eine Schicht langkettiger Alkane aufgebracht sind, sind die Spektren mit entsprechenden Messungen an Terrylen in einer Alkanmatrix<sup>105</sup> (Tetradekan, Hexadekan, Dodekan) vergleichbar. Der Vergleich zeigt, daß die Linie auf der Oberfläche mit  $35\text{ cm}^{-1}$  bei 6 K deutlich breiter ist als die Linien mit etwa  $13\text{ cm}^{-1}$  bei 4.7 K (Ref. /105/) in der festen Alkan-Matrix. Die Adsorbierung des Moleküls an die Oberfläche hat, gegenüber dem Einbau in die Matrix, offensichtlich eine schnellere Dephasierung zur Folge. Diese Feststellung stimmt überein mit den Ergebnissen mehrerer Untersuchungen, die das Linienbreitenverhalten auf Oberflächen

im Vergleich zum Einbau in das Volumen adressieren. Die homogene Linienbreite, gemessen mit Lochbrenn-Spektroskopie, eines Ensembles erhöht sich deutlich, wenn die Moleküle an eine Oberfläche adsorbiert sind, verglichen mit der selben Spezies Moleküle *in* einem Glas oder Polymer<sup>108,109,106</sup>. In Ref. /107/ wurden Farbstoffmoleküle untersucht, die an verschiedenen vertikalen Positionen in mehrlagige Langmuir-Blodgett Filme eingebaut sind.

Für die Position in der Mitte des Films erhält man schmale Linien und einen langsamen Anstieg der Breite mit der Temperatur (von 1.5 K zu 4.2 K). An der Grenze zwischen Substrat und Film mißt man bei gleicher Temperatur breitere Linien, die bei sehr tiefen Temperaturen auch schmal werden, das erzeugt einen steilen Anstieg der Breite mit der Temperatur. Nur an der Oberfläche des Films wurden breite Linien gefunden, die auch bei tiefen Temperaturen nicht schmal werden. Die beobachteten steilen Anstiege der Linienbreite mit der Temperatur in der Nähe einer Oberfläche bedeuten kleinere Aktivierungsenergien für die dephasierenden Prozesse an der Oberfläche. Diese großen Unterschiede in den Dephasierungsraten können durch eine Veränderung im Spektrum der nichtlokalisierten Phononen (z. B. Oberflächenphononen), oder durch die Ausbildung von lokalen Phononenmoden am Ort des Moleküls<sup>106</sup> erklärt werden.

Eine weitere Aussage der zitierten Arbeiten ist, daß die vibronischen Niveaus des Fluoreszenzspektrums von adsorbierten Molekülen unverändert bleiben<sup>108,109</sup>. Das bedeutet, daß die Struktur des Moleküls bei der Adsorbierung an die Oberfläche erhalten bleibt.

Die in Abb. 44 sichtbare vibronische Struktur entspricht in ihrer Lage weitgehend den für das Terrylen in verschiedenen anderen Matrizen bekannten Schwingungsniveaus<sup>110</sup> und bestätigt damit die obige Aussage. Die unsymmetrische Form erhält die ZPL durch zwei reproduzierbare vibronische Beiträge bei den Positionen  $-55\text{ cm}^{-1}$  und  $-120\text{ cm}^{-1}$ , die für Terrylen in Hexadekan und anderen langen Alkanen, die dem Oktadekan auf der Oberfläche sehr ähnlich sind, nicht auftreten. Das ist ein Anzeichen für die Entstehung von lokalen Phononenmoden an adsorbierten Molekülen. Eine Beziehung dieser lokalen Schwingungsmoden zur erhöhten Dephasierung an Oberflächen ist jedoch unwahrscheinlich, da die entsprechenden Aktivierungsenergien zu hoch liegen, um im Temperaturbereich um 6 K die Linienbreite zu bestimmen.

Die spektrale Diffusion auf Oberflächen, wie in Abb. 45, unterscheidet sich von dem Verhalten in Shpol'skii-Matrizen<sup>94</sup> und organischen Kristallen. In diesen Systemen mit höherer Nahordnung werden vorwiegend spektrale Sprünge zwischen diskreten Positionen beobachtet. Die Verschiebung der Übergangsenergie läßt sich in diesen Matrizen als Wechselwirkung mit einem oder mehreren 2-Niveau-Systemen erklären, die durch unterschiedliche Konformationszustände in der Umgebung des Moleküls gebildet werden. Das Umklappen der Konfigurationen erzeugt in diesen

---

Fällen typischerweise eine Verschiebung der Übergangsenergie im Bereich von nur etwa 100 MHz bis 1 GHz, während hier die Verschiebungen bis 4500 GHz betragen.

## 5 Das N-V Farbzentrum im Diamant

### 5.1 Einleitung

Diamant ist ein Material, das durch die mittlerweile fortgeschrittenen Möglichkeiten seiner Synthese zu einem Werkstoff in vielfältigen Formen geworden ist. Der Diamant besitzt herausragende Eigenschaften, die ihn für viele technische Anwendungen interessant machen. Er zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Härte, eine große Wärmeleitfähigkeit und eine kleine Austrittsarbeit für Elektronen aus (an der [111] Oberfläche ist die Elektronenaffinität negativ). Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist sehr klein und mit dem von Invar vergleichbar. Ein wichtiges Einsatzgebiet, das sich auf die Härte des Diamants begründet, ist die abtragende Materialbearbeitung, bei der von der minimalen Abnutzung des Bearbeitungswerkzeugs profitiert wird. Diamantschichten finden durch ihre große Wärmeleitfähigkeit Anwendung als Wärmeableiter in der Mikrochip-Technologie. Wegen der großen Bandlücke von 5.5 eV eignet sich Diamant als Photodetektormaterial für UV-Wellenlängen, halbleitend dotiert ist der Aufbau von Lumineszenzdioden mit Emissionswellenlängen bis zum nahen UV möglich. Die negative Elektronenaffinität ermöglicht die Nutzung als kalte Feldemissionskathode in Flachbildschirmen.

Diamant wird in natürlichen Lagerstätten gefunden, kann aber auch künstlich hergestellt werden. Es gibt im Wesentlichen zwei wichtige Verfahren zur Diamantsynthese. Das erste ist die Umwandlung von Graphit unter hohem Druck ( $50 \cdot 10^8$  Pa) und hoher Temperatur (2000 °C), unter Verwendung von flüssigen Metallen als Lösungsmittel und Katalysator, in einen Diamant-Einkristall. Das zweite Verfahren ist die Abscheidung von polykristallinen Diamantschichten im CVD Prozeß aus einem Gasgemisch von Wasserstoff und Methan im Mikrowellenplasma auf eine Oberfläche.

Die Spektroskopie aller Arten von Fehlstellen im Diamantgitter und die Aufklärung aller physikalischen Zusammenhänge in Verbindung mit diesem technologisch wichtigem Material kann dazu beitragen, den Herstellungsprozeß zu optimieren oder das Handwerkszeug für eine in-situ Überwachung des Prozesses zu liefern. Beispielsweise wurde eine direkte Beziehung zwischen einer erhöhten Konzentration gerade an N-V Zentren und einer verminderten Bruchfestigkeit von synthetischen Hochdruck-Hochtemperatur-Diamanten gefunden<sup>111</sup>, da sich diese Defekte beim Kristallwachstum aufgrund ihrer Symmetrie besonders an bestimmten Versetzungen bilden. Das im sichtbaren Wellenlängenbereich transparente Material kann wiederum als Modellsystem für die Untersuchung von Defekten in Halbleitern wie Silizium dienen.

## 5.2 Klassifizierung des Diamants

Die bedeutendste Verunreinigung im Diamant, sowohl für natürlichen wie auch industriell hergestellten, ist der Stickstoff. Nach dem Gehalt an Stickstoff wird der Diamant traditionell in Klassen eingeteilt. Diamanten, die Stickstoff als überwiegende Verunreinigung besitzen, werden als Typ I bezeichnet. Die meisten natürlichen Diamanten gehören zur Untergruppe Ia, in denen der Stickstoff, in Konzentrationen bis zu 2500 ppm, in Form von Aggregaten enthalten ist. „Typ Ib“ bezeichnet Diamanten, in denen der Stickstoff in Form von einzelnen substitutionellen Atomen eingebaut ist. Alle industriell hergestellten Diamanten gehören zu dieser Kategorie und enthalten gewöhnlich ungefähr 200-400 ppm Stickstoff.

Unterhalb von Konzentrationen um 1-2 ppm werden die typischen IR Absorptionsbanden der Einbauformen des Stickstoffs zu schwach, um mit konventionellen Instrumenten gemessen werden zu können. Der Diamant wird dann, wenn er nicht halbleitend ist, als Typ IIa bezeichnet, halbleitender Diamant bildet die Gruppe vom Typ IIb.

## 5.3 Defektzentren im Diamant

Das Nitrogen-Vacancy-Zentrum ist eines von etwa 100 bekannten Farbzentren des Diamants. Alle diese Farbzentren sind Störungen des reinen Kohlenstoff-Kristallgitters des Diamants.

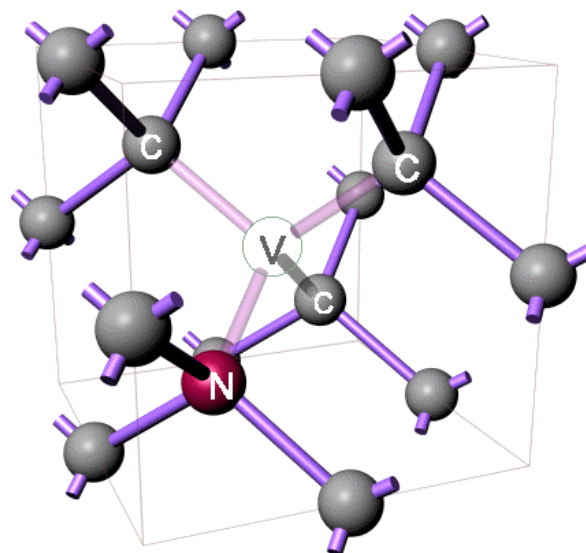


Abb. 46 Ein Ausschnitt des Diamantgitters mit eingebautem N-V Defekt

Sie werden durch Fremdatome gebildet, die substitutionell oder interstitiell in das Diamantgitter eingebaut sind, oder sie sind Kombinationen aus diesen Fremdatomen mit Gitterstörungen, z. B.

den Vacancies. Das N-V Zentrum besteht aus einem substitutionell eingebauten Stickstoffatom mit einer Kohlenstoff-Fehlstelle als nächstem Nachbarn, wie es in Abb. 46 verdeutlicht ist. In Absorption und Emission zeigt es sich als eine deutliche Nullphononenlinie bei 637.8 nm (1.945 eV,  $15686\text{ cm}^{-1}$ ) mit einer anschließenden Phononenseitenbande. Es ist das dominierende Defektzentrum nach dem Tempern von strahlengeschädigtem Typ-1b-Diamant. Stickstoff ist auch an der Bildung des P1, H3, N3, B, A, und „575 nm“ Zentrums beteiligt. P1 ist ein einzelnes substitutionell eingebautes Stickstoffatom, H3, N3 und B sind ebenfalls  $[\text{V-N}_n]$  Defekte, mit  $n=2\ldots 4$  respektive. Das A Zentrum ist ein Aggregat von zwei Stickstoffatomen und das „575 nm“ (2.156 eV) Zentrum ist wahrscheinlich ein anderer Ladungszustand des hier hauptsächlich behandelten N-V Zentrums, die mit einiger Sicherheit bezüglich ihrer Ladung als  $[\text{N-V}]^0$  („575 nm“) und  $[\text{N-V}]^-$  bezeichnet werden können<sup>112</sup>. Die Kohlenstoff-Fehlstelle allein bildet auch einen optisch aktiven Defekt, das GR Zentrum mit der Absorption bei 1.673 eV.

Die Symmetriegruppe des tetraedrischen Diamantgitters ist  $\text{O}_h$ <sup>7</sup> und die des N-V Defektes  $\text{C}_{3v}$ . Es existieren 4 verschiedene Einbaulagen in äquivalenten [111] Richtungen, zudem können Stickstoff und Vacancy jeweils vertauscht sein (Inversion).

#### **5.4 Erzeugung des N-V Zentrums und Probenpräparation**

Das N-V Zentrum ist ein in natürlichem Diamant selten vorkommendes Farbzentrum, das dem Diamanten eine rosa Farbe gibt. Dagegen läßt sich das N-V Zentrum leicht in den Diamanten präparieren, wenn er, was bei Typ 1b Diamanten der Fall ist, eine ausreichende Konzentration von isolierten Stickstoffatomen besitzt. Die zweite Komponente des N-V Zentrums, die Gitterfehlstelle, wird durch Beschuß des Diamanten mit hochenergetischen Neutronen, Ionen, oder Elektronen erzeugt, wobei letztere keine zusätzliche Verunreinigung in den Kristall bringen und das erzielte Tiefenprofil gleichmäßig ist. Der Elektronenbeschuß erzeugt Strahlenschäden im Kristallgitter, darunter auch die Kohlenstoff-Fehlstellen. Um einen Impuls übergeben zu können, der ausreicht, ein Kohlenstoffatom aus seinem Gitterplatz zu schlagen, müssen die im Vergleich zum Kohlenstoffkern sehr leichten Elektronen eine hohe Geschwindigkeit besitzen. Die dafür nötige Schwellenenergie beträgt etwa 300 keV.

Die verwendeten Diamantproben wurden am Hahn-Meitner-Institut in Berlin bei Raumtemperatur mit Elektronen von 2 MeV aus einem van de Graaff Generator bestrahlt. Die genaue Stickstoff-Ausgangskonzentration ist nicht bekannt und differiert auch zwischen den einzelnen Chargen, was an unterschiedlichen erhaltenen Konzentrationen an N-V Zentren bei sonst gleichen Präparationsbedingungen zu erkennen war.

Die Dosis, im Bereich von  $10^{10}$  bis  $10^{15}\text{ e}^-/\text{cm}^2$ , die durch Variation von Strahlstrom (0.1 - 10 nA), Bestrahlungszeit (10 min bis 4 h) und Strahldivergenz erreicht wurde, bestimmt die endgültige



Konzentration an N-V Zentren im Material im gewünschten Bereich von  $10^{17}$  bis  $10^{22}$  Zentren/cm<sup>3</sup>. Die verwendeten Proben (Drukker International (NL)) sind sämtlich Industriediamanten vom Typ Ib und enthalten demnach eine relativ große Menge von atomar vorliegendem Stickstoff. Es sind einkristalline, zylindrische Proben von 200 µm bis 400 µm Durchmesser und einer Dicke von 10 µm bis 200 µm mit nur bei den größeren Dicken auffallender leicht gelbgrünlicher Färbung.

Geeignete Proben mit Einzelzentren-Konzentration lieferten Bestrahlungsstärken im Bereich um  $10^{12}$  -  $10^{13}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>2</sup> mit mittleren räumlichen Abständen zwischen den Zentren von etwa 1 µm.

Für die Ausbildung der N-V Zentren ist es nötig, nach der Bestrahlung durch einen Temperprozeß<sup>113</sup> die Diffusion der Fehlstellen<sup>114</sup> im Kristall zu ermöglichen. Die bestrahlten Proben wurden dazu im Hochvakuum, um eine Graphitisierung und Oxidation des Diamants zu verhindern, bei Temperaturen von 800 °C bis 850 °C für 1 h bis 3 h getempert. Die bei diesen Temperaturen leicht diffundierenden Vacancies<sup>115</sup> binden sich bei Kontakt stabil an die vorhandenen Stickstoffatome<sup>122</sup>. Die Effektivität dieses Vorgangs ist sehr hoch, so daß die maximale Anzahl der sich bildenden N-V Zentren durch die jeweils in geringerer Menge vorkommende Komponente, N-Atome oder Vacancies, begrenzt wird<sup>132,116</sup>. Eine ganze Reihe durch die Bestrahlung erzeugte optisch aktive Störstellen (intrinsische Farbzentren wie neutrale und negativ geladene Fehlstellen, Kohlenstoff-Interstitials) werden durch das Tempern effektiv ausgeheilt.

## 5.5 Strukturaufklärung

Der Aufklärung der energetischen Struktur des N-V Zentrums wurden seit Mitte der 60er Jahre viele Arbeiten gewidmet, und noch bis heute sind einige grundlegende Details heftig umstritten, so daß das Interesse an diesem Farbzentrum noch immer groß ist. Da zu einigen Fragen entgegengesätzliche Wertungen vertreten werden (siehe Seite 94) und gerade auch die hier vorgestellten Ergebnisse einigen bisher gewonnenen Ansichten widersprechen, ist es nicht möglich, nur ein abschließendes allgemein anerkanntes Bild der elektronischen Struktur zu präsentieren. Deswegen sollen im folgenden die Kernaussagen der wichtigsten bisherigen Arbeiten zur Aufklärung der Eigenschaften des N-V Zentrums in chronologischer Reihenfolge dargestellt werden:

du Preez<sup>117</sup> beschreibt 1965 die Präparations-Bedingungen, die nötig sind um die Absorptions- oder Lumineszenz-Bande um 637 nm zu beobachten. Das sind im einzelnen die Strahlenschädigung eines Diamanten der isolierte Stickstoffatome enthält und das nachfolgende Tempern bei Temperaturen über 900 K.

Die mögliche Symmetrie des Zentrums wird durch Clark & Norris<sup>118</sup> 1971 durch polarisierte Lumineszenzmessungen auf trigonal oder monoklin I oder rhombisch I eingegrenzt.

Das Temperaturverhalten der Linienlage, Linienbreite und der Elektron-Phonon-Kopplung des N-V Zentrums und anderer Zentren wird von Davies<sup>119</sup> gemessen (1974). Das gefundene Verhalten von Linienbreite und Debye-Waller-Faktor ist in Abb. 55 reproduziert.

Messungen der Verschiebung der ZPL bei Anlegen von uniaxialen Spannungen<sup>113</sup> (Davies 1976) zeigen, daß die opt. Anregung an einem  $A \leftrightarrow E$  Übergang eines trigonalen Zentrums stattfindet. Ein Doppelminimum-Vibrationspotential wird vorgeschlagen, um die Aufspaltung der Ein-Phononenbande in Absorption zu erklären. Diese Eigenschaft rührt von der Inversions-Aufspaltung durch das Tunneln des Stickstoffatoms zwischen den zwei möglichen Gitterplätzen her. Die Symmetrie des Übergangs erfordert zwei energetisch entartete angeregte Zustände  $E_x$  und  $E_y$  die beim Anlegen von mechanischer Spannung getrennt sichtbar werden. Die Spiegelsymmetrie von Emissions- und Absorptionsspektren und die vorrangige Reaktion der 637 nm Linie auf Symmetrie-erhaltende Spannungen (Kopplung 90% an  $A_1$ -Moden und nur 10% an E-Moden) sprechen gegen das Vorhandensein eines Jahn-Teller-Effektes. Beleuchtung mit Licht von UV-Wellenlängen im Bereich um 365 nm reduziert die 637 nm Bande, wahrscheinlich durch Ionisierung des Zentrums.

ESR (Elektronen-Spin Resonanz) Messungen bei optischer Anregung<sup>120,121</sup> (Loubser, van Wyk 1977, 1978) zeigen das Vorhandensein eines paramagnetischen Triplettzustandes mit einer Nullfeldaufspaltung von  $|D| = 2.88$  GHz. Die Ergebnisse scheinen zunächst auf einen Spin-Singulett Grundzustand und einen metastabilen Triplettzustand zu deuten, denn es konnte kein ESR Effekt in unbeleuchteten Proben gefunden werden. Eine Temperaturabhängigkeit des ESR Signales wird auf eine Energiebarriere von  $\sim 112$  meV zwischen Triplett- und angeregtem Singulettzustand zurückgeführt. Zwischen 4 K und 550 K kann keine Reduzierung der Symmetrie durch einen statischen oder dynamischen Jahn-Teller Effekt gefunden werden.

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes wird zu temperaturunabhängigen 13 ns bestimmt<sup>122</sup> und vorerst geschlossen, daß die ZPL ein erlaubter  $^1A \leftrightarrow ^1E$  Singulett-Übergang ist (Collins 1983).

Es wird gezeigt (Harley et al. 1984), daß es an diesem System möglich ist, dauerhafte spektrale Löcher zu brennen.

Ergebnisse von Zwei-Laser-Lochbrennen<sup>123</sup> (Reddy et al. 1987) geben Hinweise auf einen Triplett-Grundzustand  $^3A$ , was eine gerade Anzahl von aktiven Elektronen im Farbzentrum bedingt. Drei dangling bonds der Kohlenstoffatome, ein dangling bond des Stickstoff und ein weiteres Elektron vom Stickstoff sind in der Summe fünf Elektronen. Das Zentrum muß also ein Elektron abgeben, aufnehmen oder einen Teil optisch inaktiver Elektronen haben, um eine gerade Anzahl von Elektronen für einen Triplett-Grundzustand zu erreichen. Asymmetrien in der Stärke von Antilöchern in Lochbrennspektren werden mit Spinpolarisation durch optisches Pumpen begründet.

ODMR und Spin-Kohärenz Messungen<sup>124</sup> (van Oort et al. 1988) bestätigen weiter, daß der Magnet-Resonanz-aktive  $^3A$  Zustand der Grundzustand ist.

Van Oort<sup>125</sup> et al. (1989) finden bei ODMR Messungen einen starken Einfluß von Kreuzrelaxation zu anderen N-V Zentren auf die Zeitkonstanten der Relaxation der Spinpolarisation. Optische Anregung führt zu Spinpolarisation im Grundzustand.

Ein ESR Effekt<sup>126,127,128</sup> (Manson et al., Oort et al., Redman et al., 1990-1992) wird auch an unbeleuchteten Proben nachgewiesen. Sehr schmale Resonanzen bei NDFWM (*nearly degenerate four-wave-mixing*) Messungen deuten auf die Existenz eines sehr langlebigen metastabilen Zustandes  $^1A$  hin, mit einer intersystem crossing Rate von 0.6 Hz.

In einem Doppelresonanzexperiment mit optischer Anregung und Mikrowelleneinstrahlung wird beobachtet (Oort et al.<sup>129</sup>), daß die so detektierte ZPL emittierende und absorbierende Anteile zeigt. Das wird zurückgeführt auf eine verspannungsinduzierte Aufspaltung des  $^3E$  Zustandes. Die interne Konversion von der höherliegenden Komponente in die energetisch tiefere vollzieht sich innerhalb von Pikosekunden, weswegen nur die tiefere Komponente in Emission beobachtet werden kann.

Lochbrennexperimente<sup>130</sup> (Redman et al. 1992) bestätigen eine Grundzustands-Nullfeldaufspaltung von  $A=2.88$  GHz und zeigen eine Spinniveaufspaltung des angeregten Zustandes von  $B=0.65$  GHz. Schmale spektrale Löcher mit Satelliten bei  $\pm A$ ,  $\pm B$ ,  $\pm(A+B)$ ,  $\pm(A-B)$  und schwer zu erklärende bei  $\pm(A-2B)$  werden nur im roten Bereich ( $15686\text{ cm}^{-1}$ ) der inhomogenen Verteilung, hier  $35\text{ cm}^{-1}$  bei  $T<15\text{ K}$ , gebrannt, die mit einem 30 GHz Scan oder mit Temperaturen  $T>80\text{ K}$  wieder gelöscht werden. Im blauen Bereich der inhomogenen Verteilung wird nur ein unstrukturiertes, etwa 10 GHz breites spektrales Loch beobachtet. Die Löcher auf der roten Seite der Linie sind mit etwa 200 MHz deutlich breiter, als das Lebensdauerlimit mit  $2/(2\pi \cdot 13\text{ ns})$

=24 MHz erwarten läßt. Die Unsymmetrie der Intensität der Satellitenlöcher spricht für eine spinselektive Anregung aus dem Grundzustand. Die Lage der Satelliten ist nicht von der Position der Brennwellenlänge in der inhomogenen Linie abhängig, was gegen eine spannungserzeugte Aufspaltung des angeregten Zustandes (im  $\pm 5$  GHz Bereich) spricht.

Raman-heterodyn (RH) detektierte ESR und NMR an optisch angeregten N-V Zentren<sup>131</sup> (He et al. 1993) zeigt, daß die  $m_s = \pm 1$  Zustände energetisch über dem  $m_s = 0$  Zustand des Triplett Grundzustandes liegen ( $m_s$ -Feinstruktur-niveaus). Es wird bestätigt, daß die optische Anregung zu einer Spinausrichtung im  $^3A$  Zustand führt, die Population wird größer im  $m_s = 0$  Zustand als in den  $m_s = \pm 1$  Zuständen unter optischem Pumpen. Eine durch Verspannung induzierte Aufspaltung des angeregten Zustandes wird diskutiert, da ein RH-Signal nur im roten Teil der Linie (FWHM  $40 \text{ cm}^{-1}$ ) gefunden wird, wo die für das RH-Verfahren notwendige Emission auftritt. Der RH-aktive Teil hat eine Breite von  $10 \text{ cm}^{-1}$  und liegt etwa  $7 \text{ cm}^{-1}$  außerhalb der Mitte der Linie.

Die Absenkung der Fermienergie im Diamant durch intensive Neutronenbestrahlung<sup>112</sup> (Mita 1996) scheint zur Umwandlung des N-V Zentrums durch Elektronenabgabe in das „575 nm“ Zentrum zu führen. Das N-V Zentrum ist demnach einfach negativ geladen und besitzt 6 Elektronen (siehe auch Abb. 74).

Der Populationszerfall  $T_1$  und die Dephasierung  $T_2$  werden mit Photonecho<sup>132</sup> gemessen (Lenef, Rand 1996). Die Echointensität nimmt für Pulszug-Folgefrequenzen über 10 kHz ab, was mit der Dynamik eines metastabilen Trapping-Zustandes begründet wird. Die Modulation auf den Kohärenzzerfallskurven reproduziert die aus Lochbrennexperimenten bekannten Frequenzen. Ein neues Modell, das im angeregten Zustand 3 Niveaus mit einem Abstand von 1.60 GHz und 0.63 GHz annimmt, kann alle auftretenden Mischfrequenzen erklären. Auf der blauen Seite der Bande (FWHM  $25 \text{ cm}^{-1}$  bei 6 K), bei  $\lambda < 637.3 \text{ nm}$ , wird eine um einen Faktor 100 schnellere Dephasierung gemessen (0.05 ns zu 5 ns). Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Dephasierung ist in Abb. 69 reproduziert. Auf der blauen Seite der Linie wird nur eine Frequenzkomponente bei 2.6 GHz gefunden. Die Echointensität über der optischen Anregungswellenlänge ist deutlich in zwei Komponenten mit einem Abstand von  $46 \text{ cm}^{-1}$  geteilt. Eine weite Aufspaltung des angeregten Zustandes scheint gegeben zu sein und eine schnelle Relaxation vom höhergelegenen Level  $|+\rangle$  in den unteren  $|-\rangle$  erzeugt eine schnelle Dephasierung im höherenergetischen Teil der Absorption. Das Temperaturverhalten der Dephasierung des  $|+\rangle$  Zustandes zeigt für  $T > 20 \text{ K}$  ein  $T^5$  Verhalten, das für ein Vorhandensein von mehr als zwei angeregten Zuständen spricht. Der  $|-\rangle$  Zustand dephasiert mit  $T^3$  für  $T > 20 \text{ K}$ , ein Indiz für einen von strain begleiteten Jahn-Teller-Effekt. Die Aufspaltung keiner Skale ( $0.63 \text{ GHz} - 1.6 \text{ GHz} \leftrightarrow 46 \text{ cm}^{-1}$ ) scheint durch

uniaxialen Streß hervorgerufen zu sein. Die Autoren favorisieren das Modell eines elektrisch neutralen N-V Zentrums.

Mit Hilfe der LCAO Methode (Linearkombination von Atomorbitalen) wird die elektronische Struktur des N-V Zentrums simuliert<sup>133</sup> (Lenef, Rand 1996) und die Ergebnisse für die Annahme der Beteiligung von 2, 4 und 6 aktiven Elektronen mit den Meßergebnissen verglichen. Dabei werden Feinstrukturaufspaltungen durch Verspannung, Spin-Orbit-, Spin-Spin- und Jahn-Teller Wechselwirkung berücksichtigt. Das  $n_e=4$  Modell ( $n_e$  Anzahl der aktiven Elektronen) kann sofort ausgeschlossen werden, da es einen niedrigstenergetischen Triplettzustand mit E Symmetrie voraussagt. Das  $n_e=6$  Modell (Zentrum einfach negativ geladen) erzeugt zwei kleine Aufspaltungen, getrennt durch eine große Spin-Orbit Energie abweichend von den Photonenecho-Messungen. Das  $n_e=2$  Modell kann unter Berücksichtigung von Spin-Orbit und Spin-Spin Wechselwirkung nicht die geforderte Struktur des angeregten Zustandes erreichen. Hinzunahme von uniaxialer Verspannung schafft eine bessere Übereinstimmung, ist aber mit dem Vorhandensein von einer nur zufälligen Verspannungsverteilung im Kristall nicht in Einklang zu bringen. Der dynamische Jahn-Teller Effekt in Verbindung mit dem  $n_e=2$  Modell allerdings, ermöglicht Simulationsergebnisse, die dem Experiment sehr ähnlich sind. Die grobskalige Aufspaltung des angeregten Zustandes entspricht dann einer Jahn-Teller Energie von  $\Delta_{JT}=46 \text{ cm}^{-1}$ .




Symmetrie	Zustand	Energie/ Besetzung	räuml. Beziehung
E	$e_{x,y}$		C
$A_1$	v		C
$A_1$	u		N

Abb. 47 Zuordnung der elektronischen Niveaus und Symmetrien im 2-Elektronen Modell von Lenef und Rand<sup>133</sup>

Die Aussage des  $n_e=2$  Modells ist, daß 3 Elektronen des neutralen Zentrums sich optisch passiv verhalten und sich dicht bei den 3 Kohlenstoffen aufhalten, und 2 Elektronen in axialer  $A_1$  Symmetrie jeweils am Stickstoff und den Kohlenstoffen lokalisiert sind. Die Anregung geschieht durch Anhebung des Elektrons aus dem v Orbital in ein freies e Niveau. Die Zuordnung der Bezeichnungen zu den Symmetrien und der energetischen Lage soll durch Abb. 47 verdeutlicht werden.

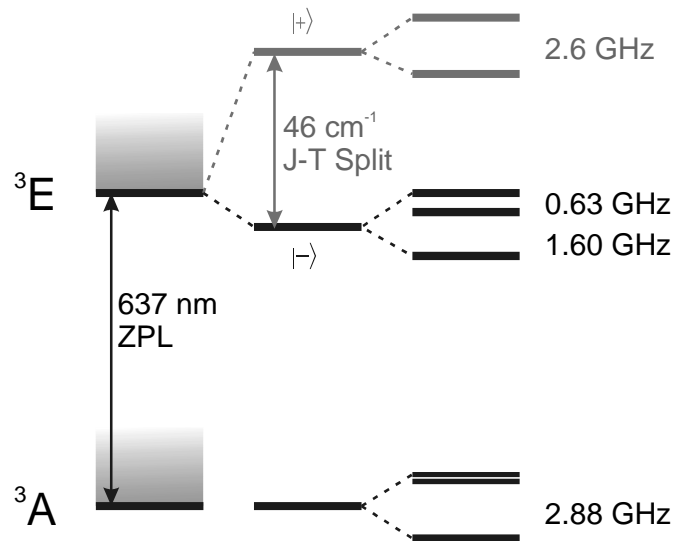


Abb. 48 Das Energieniveauschema des N-V Zentrums nach Lenef und Rand<sup>133</sup> mit einem in zwei Komponenten  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  aufgespaltenen angeregten Zustand. Zusätzlich sind die Werte der Triplett-Nullfeldaufspaltung angegeben.

Das oben beschriebene Modell wird von einer Anzahl Arbeitsgruppen bezweifelt<sup>134</sup>, da es in mehreren Punkten nicht den bisherigen theoretischen und experimentellen Ergebnissen entspricht. Der Ladungszustand des Zentrums wurde in Ref. /135/ als einfach negativ erkannt (6 beteiligte Elektronen). Auch mit einem 6 Elektronen-Modell kann man eine Konfiguration mit einem  $^3A_2$  (statt  $^3A_1$  im 2 Elektronen Modell) Grundzustand erhalten. Die Besetzung des beim N lokalisierten u Orbitals mit einem aktiven Elektron widerspricht der aus ESR Messungen bekannten Tatsache, daß nur sehr wenig Spindichte ( $<0.2\%$ ) am Stickstoff lokalisiert ist. Die wahrscheinliche Umwandlung des N-V Zentrums durch Elektronenabgabe in das „575 nm“ Zentrum<sup>112</sup> spricht für ein negativ geladenes N-V Zentrum. Messungen der Aufspaltung unter gerichteter Verspannung<sup>113</sup> hätten bei Vorhandensein eines  $46\text{ cm}^{-1}$  entfernten Zustandes Anzeichen von level-anticrossing statt eines linearen Verlaufes zeigen müssen. Die Spiegelsymmetrie von Emissions- und Absorptionsspektrum erlaubt keinen großen Einfluß eines Jahn-Teller Effekts.

Abb. 48 zeigt das derzeit bekannte Energieniveauschema, wie es sich aus den oben angeführten Arbeiten ergibt. Unklar bleibt derzeit die Rolle eines möglichen Jahn-Teller Effektes und die Existenz eines daraus oder aus der Wirkung der zufällig gerichteten Verspannung hervorgehenden zweiten angeregten Zustandes  $46\text{ cm}^{-1}$  über dem ersten. Auch die Anzahl der zu den optischen Eigenschaften beitragenden Elektronen ist nicht zweifelsfrei geklärt.

Die Existenz mindestens eines metastabilen Zustandes ist wahrscheinlich (0.6 Hz NDFWM-Resonanz<sup>128</sup> und 10 kHz Photon-Echo-Beschränkung<sup>132</sup>), die energetische Position und Bevölkerungsdaten sind aber unbekannt.

## 5.6 Mikroskopische Abbildung einzelner N-V-Zentren

Die Steuerbarkeit der Konzentration der Zentren im Kristall macht es möglich, einzelne Zentren mikroskopisch zu selektieren, obwohl diese wesentlich kleiner als die erreichbare Auflösung der Abbildung sind. Um die notwendige Bestrahlungsstärke für die gewünschte Einzelzentren-Konzentration zu finden, wurde eine Serie von Diamanten mit abgestuften Dosen bestrahlt<sup>136</sup>.

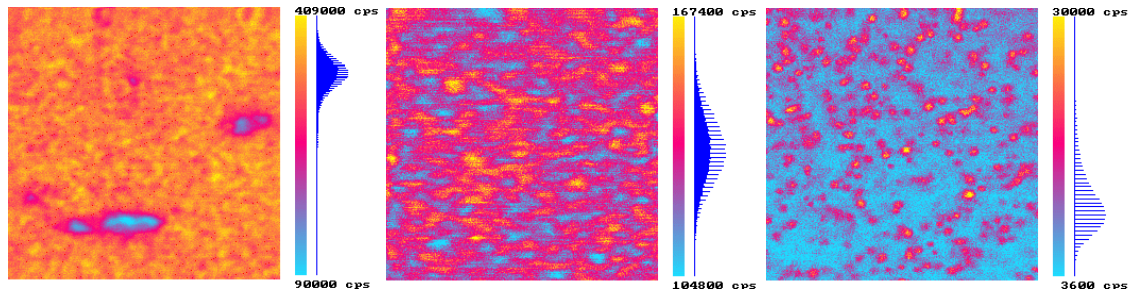


Abb. 49 a-c; Mit einer Bestrahlungsserie wurde die notwendige Dosis bestimmt, um gut separierte N-V Zentren zu erhalten. Die Bestrahlungsstärke war für (a)  $5 \cdot 10^{14}$ , (b)  $1 \cdot 10^{14}$  und (c)  $1 \cdot 10^{13} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ ; alle Bilder  $20 \times 20 \mu\text{m}$

An den Bildern dieser Serie von Abb. 49 sieht man, daß mit einer Verringerung der Bestrahlungsstärke der Übergang von einer durch statistische Fluktuationen geprägten, durchgehend fluoreszierenden Probe zur Fluoreszenz einzelner Zentren stattfindet. Eine Bestrahlungsdosis von  $1 \cdot 10^{13} \text{ e}^-/\text{cm}^2$  (je nach Charge bis herab zu  $1 \cdot 10^{11} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ ) führt bei der gegebenen Konzentration an atomarem Stickstoff im Material zu optisch gut separierten Zentren. Die Zentren zeigen eine außerordentliche Photostabilität. Auch bei andauernder Anregung einzelner Zentren mit Leistungen im mW-Bereich ( $\sim 4 \text{ MW}/\text{cm}^2$ ) über eine Stunde ist kein Photobleichen eines Zentrums beobachtet worden.

Die Bilder der Abb. 49 wurden bei Raumtemperatur mit nichtresonanter Fluoreszenzanregung bei 514 nm aufgenommen.

Die typische Form der Emissionsspektren einzelner Emitter (Abb. 50) mit der ZPL bei 1.945 eV bestätigt, daß es sich bei den fluoreszierenden Zentren um N-V Zentren handelt. Die Mehrheit der optischen Zentren im Diamanten sind durch solche Spektren vom Mössbauer-Typ (deutliche Nullphononenlinie begleitet von Phononen-Replikas) gekennzeichnet. Das ist eine Folge der hohen Debye-Temperatur des Diamants. Diese ergibt sich aus dem Aufbau des Gitters aus leichten Atomen, die durch starke kovalente Kräfte gebunden sind. Durch die hohe Debye-Temperatur ändert sich die Elektron-Phonon-Kopplung nur gering mit der Temperatur.

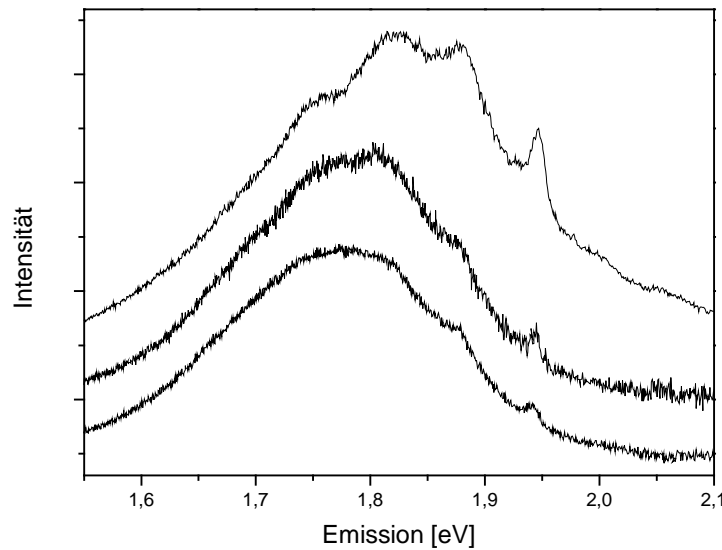


Abb. 50 Drei Emissionsspektren einzelner Zentren bei Raumtemperatur; Anregung mit 514 nm

Trotz des definierten Gittereinbaues des N-V Zentrums findet man Unterschiede in der Elektron-Phonon-Kopplung der einzelnen Zentren. In Abb. 50 wird das als ein deutlicher Unterschied im relativen Anteil der Schwingungsmoden und der jeweiligen Breite sichtbar. Damit reagieren die Zentren empfindlich auf Verspannungen durch lokale Abweichungen von der idealen Kristallstruktur.

### 5.7 Beschreibung der vibronischen Struktur der Spektren

Mit einem einfachen Modell, das nachfolgend diskutiert wird, kann das vibronische Spektrum des N-V Zentrums erklärt werden. Zudem ist es möglich, die Unterschiede der Spektren von Abb. 50 auf Veränderungen der Potentiale der Kernbewegung zurückzuführen.

Nach Spiegelung des Emissionsspektrums an der Nullphononenlinie können Absorptions- und Emissionsspektrum miteinander verglichen werden. Die Lage der Schwingungsniveaus in Grund- und Anregungszustand unterscheiden sich nur durch geringe Energieunterschiede<sup>113</sup>. Der Vergleich des Absorptions- und Emissionsspektrums des N-V Zentrums zeigt, daß der 1-Phononen-Peak in Emission als einzelne Linie, in Absorption aber als Duplett erscheint. Die Aufspaltung von 10 meV wurde von Davies<sup>113</sup> als Indiz für einen Tunnelprozeß des N-V Zentrums erkannt. Der Stickstoff des N-V Zentrums kann tunnelnd den Platz mit der Kohlenstoff-Fehlstelle tauschen um so praktisch ein V-N Zentrum zu bilden, siehe Abb. 46.



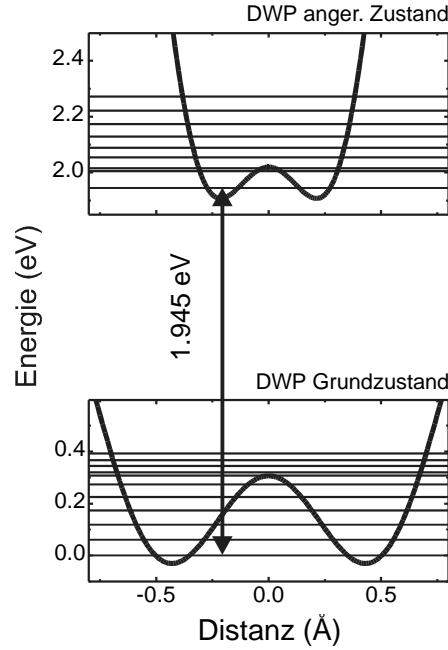


Abb. 51 Die beiden möglichen Positionen des Stickstoffatoms, zwischen denen es tunnelnd wechseln kann, liegen für Grund- und Anregungszustand jeweils in den Minima eines Doppelmulden-Potentials.

Die Bindungskräfte des Stickstoffs formen ein Doppelmulden-Potential (DWP - *double well potential*) mit den Minima bei den beiden möglichen Gleichgewichtspositionen des Stickstoffs, wie es in Abb. 51 dargestellt ist. Die Schwingungsniveaus dieser Potentiale sieht man als Struktur der Phononenseitenbande in den Spektren von Abb. 50.

Das Tunneln zwischen den beiden Positionen erzeugt eine Inversionsaufspaltung der vibronischen Zustände (vergleiche z. B. Ref. /137/ Abschnitt 10.8). Diese Tunnelaufspaltung ist von der Kopplung der isoenergetischen Zustände in den einzeln gedachten harmonischen Potentiale abhängig.

Durch die größere Kopplung von Niveaus dicht unter der Energieschwelle des Potentialberges sind diese weiter aufgespalten. Die Inversions-Aufspaltung des N-V Zentrums entsteht analog zur bekannten 24 GHz Aufspaltung des Ammoniaks ( $\text{NH}_3$ ).

Die nahezu gleichen Abstände der Schwingungsniveaus von etwa  $\hbar\Delta\omega=60$  meV lassen auf ein harmonisches Potential für die Bewegung des Stickstoffatoms schließen. Die aus den Spektren bekannte energetische Position der vibronischen Niveaus erlaubt den Rückschluß auf die Parameter dieser Potentiale  $V^g$  bzw.  $V^a$  in Grund- und Anregungszustand (Indizes g, a). Die Potentiale in der Nähe der Gleichgewichtspositionen ( $|r^{g,a} - r_{i0}^{g,a}| < |r_{i0}^{g,a}|$ ) sind von der Form

$$V^{g,a}(r) = \frac{k}{2}(r - r_{i0}^{g,a})^2. \quad \text{Gl. 84}$$

$r$  ist dabei die räumliche Koordinate der Kern-Position,  $k$  die Kraftkonstante des harmonischen Potentials und  $r_{i0}$  ( $i=1,2$ ) steht für die beiden Gleichgewichtspositionen eines Potentials.

Die Kraftkonstante  $k$  des Potentials ergibt sich aus der Beziehung

$$\Delta\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}} . \quad \text{Gl. 85}$$

Dabei ist  $m_r$  die reduzierte Masse des schwingenden Systems aus einem Stickstoffatom und drei Kohlenstoffatomen. Die sichtbare Aufspaltung der 1-Phononen-Bande und das Fehlen der Aufspaltung im nächsten vibronischen Niveau bedeutet, daß das 1. Schwingungsniveau des angeregten Zustands sich dicht unterhalb des Potentialberges befinden muß, während das nächste schon darüber liegt. Die Höhe des Potentialwalles ist demnach etwa  $V^a(0)=2\hbar\Delta\omega=120$  meV. Aus diesen Angaben lassen sich die Gleichgewichtspositionen  $r_{10}^a=\pm r_0^a$  ermitteln und somit das gesamte Potential des angeregten Zustandes eindeutig beschreiben.

Da die Aufspaltung der Nullphononenlinie im Anregungsspektrum nicht zu sehen ist, muß sie kleiner als die Breite der Linie von  $10\text{ cm}^{-1}\sim 1.5\text{ meV}$  sein<sup>113</sup>.

Die in Emissionsspektren abgebildeten Schwingungsniveaus des Grundzustandes liegen ebenfalls äquidistant mit einem jeweiligen Abstand von 60 meV. Die Kraftkonstante  $k$  ist damit in Grund- und Anregungszustand gleich. Der Potentialwall im Grundzustand muß höher sein, da keine Aufspaltung der etwa 5 beobachtbaren Schwingungsniveaus sichtbar ist. Dazu muß die Position der Gleichgewichtsabstände weiter von der Mitte entfernt liegen. Der relative Abstand der Gleichgewichtspositionen in Grund- und Anregungszustand läßt sich aus dem Huang-Rhys-Faktor  $S$  ableiten<sup>138</sup>. Der damit verbundene Debye-Waller-Faktor ist im Tieftemperatur-Limit bekannt<sup>119</sup> zu  $\alpha_{DW}=0.026=\exp(-S)$ . Damit ergibt sich die Verschiebung der Gleichgewichtspositionen zu

$$|r_0^e - r_0^g| = \sqrt{\frac{S\hbar\Delta\omega}{k}} = 0.018\text{nm} . \quad \text{Gl. 86}$$

Mit diesen Beziehungen sind die Schwingungspotentiale eindeutig bestimmt.

Mit einem solchen Modell, wobei die harmonischen Doppelmulden-Potentiale durch die Summe zweier Cosinus-Funktionen angenähert werden,

$$V^{g,a}(r) = -V \left( \cos\left(\frac{2\pi r}{r_0^{g,a}}\right) - h \cos\left(\frac{4\pi r}{r_0^{g,a}}\right) \right) , \quad \text{Gl. 87}$$

wurden die Positionen der vibronischen Zustände in Grund- und Anregungszustand berechnet<sup>139</sup>.

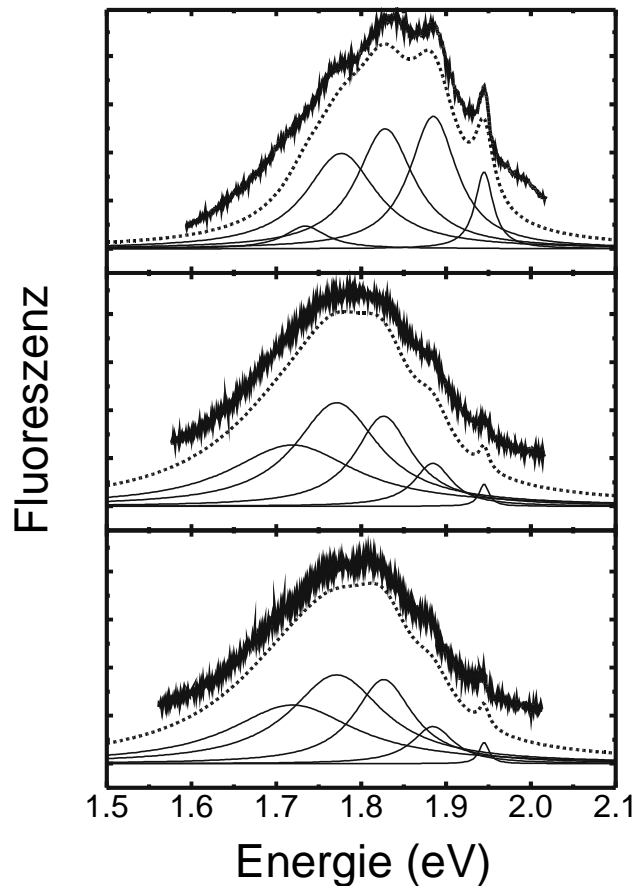


Abb. 52 Gemessene und simulierte Spektren einzelner Zentren. Die Rechnung liefert die Position und die Intensität der Phononenmoden im Emissionsspektrum. Die Summe der lorentzförmigen Beiträge (durchgezogene Linien) ergibt das vollständige Spektrum (gestrichelte Linien).

In dieser Darstellung bestimmt  $h$  die Höhe des Potentialwalles und  $V$  die Gesamthöhe des Potentials. Die Überlappintegrale zwischen dem niedrigsten Schwingungszustand des Ausgangszustands und den Wellenfunktionen der ersten fünf betrachteten Schwingungszustände des anderen elektronischen Zustands beschreiben dann die Übergangswahrscheinlichkeiten in Absorption und Emission. Die so ermittelte Übergangswahrscheinlichkeit jeder Schwingungsmode bestimmt den Flächenanteil dieses Übergangs im Spektrum. Mit der Breite des jeweiligen lorentzförmigen Beitrags als freiem Parameter wird bei gegebener Fläche die Simulation dem gemessenen Verhalten angepaßt. Die Breite ist durch die Geschwindigkeit der Relaxation zwischen den Schwingungsniveaus bestimmt, die mit diesem Modell nicht zugänglich ist.

In Abb. 52 ist den gemessenen Emissionsspektren von Abb. 50 jeweils ein simuliertes Spektrum gegenübergestellt, dessen Potential-Parameter durch leichte Veränderungen der idealen Größen so angepaßt wurden, daß das gemessene Spektrum möglichst gut wiedergegeben wird.

Alle drei Spektren können so erzeugt werden. Aus den angepaßten Potential-Parametern werden so die lokalen Abweichungen der Geometrie direkt ermittelbar. Zur Anpassung der obigen

Spektren wurde in Grund- und Anregungszustand die Position der Potentialminima  $r_{i0}$  ( $\pm 10\%$ ), die Höhe des Potentialwalles  $h$  ( $\pm 5\%$ ) und die Gesamthöhe des Potentials  $V$  ( $\pm 50\%$ ) variiert.

### 5.8 Fluoreszenzdynamik bei Raumtemperatur

Die Verfolgung des Sättigungsverhaltens einzelner N-V Zentren, d.h. die Aufzeichnung der Fluoreszenzintensität gegenüber der Anregungsintensität, zeigt, daß die maximale Fluoreszenzrate kleiner ist, als die Lebensdauer des angeregten Zustands voraussagt. Aus der Lebensdauer  $T_1=13$  ns folgt für ein 2-Niveau-System eine maximale Emissionsrate von  $1/2T_1=38$  MHz, bei einer Detektionseffizienz von 0.4% wären davon im Maximum 152 kc/s detektierte Fluoreszenz zu erwarten. Mit Sättigungsmessungen bei resonanter Anregung wurden aber nie Grenzwerte für die Fluoreszenzrate ( $R_\infty$ ) von über 30 kc/s gefunden. Abb. 53 ist eine solche Sättigungsstudie eines einzelnen Zentrums zur Bestimmung der gesättigten Fluoreszenzintensität bei resonanter Anregung.

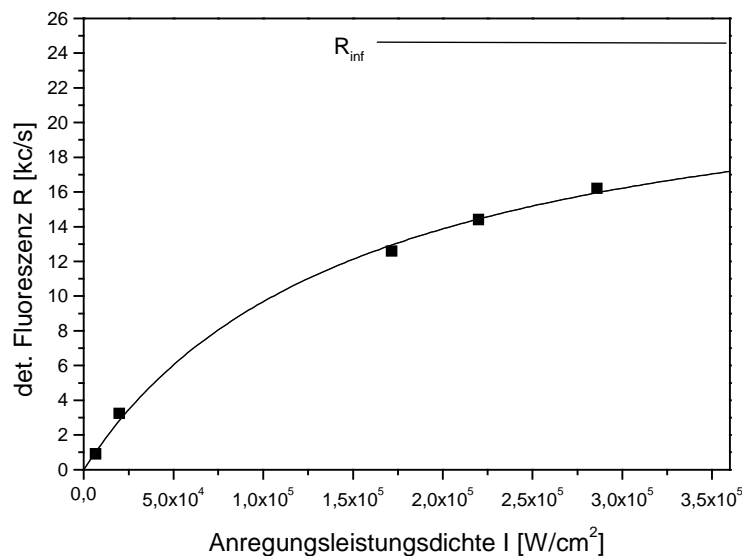


Abb. 53 Sättigungsverhalten eines einzelnen Zentrums bei Raumtemperatur. Die Anregungsleistung von im Maximum 1.5 mW ist mit allen Korrekturen in eine Leistungsdichte am Ort des Zentrums umgerechnet worden. Die eingezeichnete Linie markiert die Asymptote der Sättigungskurve.

Die Messpunkte der Fluoreszenzrate  $R$  gegenüber der Anregungsleistungsdichte  $I$  wurden mit einer die Sättigung beschreibenden Funktion nach Gl. 29 angepaßt. Als Parameter erhält man  $R_\infty=24.5$  kc/s und  $I_s=1.53 \cdot 10^5$   $\text{W}/\text{cm}^2$ .

Die Zählraten der Meßpunkte in Abb. 53 wurden ohne Rotglas-Filter nur mit einem 10 nm breiten Notchfilter um 637 nm gemessen, so daß nur ein kleiner Teil des Spektrums abgeschnitten wird.

Der Grenzwert der Fluoreszenzrate beträgt nur etwa ein Sechstel ( $152\text{k}/24.5\text{k}=6.2$ ) des zu erwartenden Wertes. Die Beschränkung der Fluoreszenzrate ist ein Anzeichen für das Vorhandensein eines metastabilen Zustands, dessen Bevölkerung die Population des angeregten Zustandes  $p_2$  unter den Sättigungswert für das 2-Niveau-System von 0.5 reduziert. Eine einfache Abschätzung mittels des gefundenen Intensitätsverhältnisses liefert einen Grenzwert von  $p_{2\infty}=0.5/6.2=0.08$  bei sättigender Anregung. Der größte Anteil der Gleichgewichtspopulation ist demnach im metastabilen Zustand. Die Populationsdynamik innerhalb des N-V Zentrums kann nur richtig mit einem 3-Niveau-System wie in Abb. 4 beschrieben werden. Da die Anregung beim N-V Zentrum zwischen Triplett-Niveaus erfolgt ( $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ ), muß der langlebige Zustand  $|3\rangle$  ein Singulett-Niveau sein.

Ein weiteres eindeutiges Anzeichen für die Existenz eines metastabilen Zustandes ist das Auftreten von zeitlicher Korrelation in der Fluoreszenzintensität einzelner Zentren, siehe dazu auch Abschnitt 1.3. Bei Raumtemperatur wurden Autokorrelationsfunktionen eines einzelnen Zentrums für mehrere Anregungsleistungen gemessen, um daraus die Übergangsraten zwischen den elektronischen Zuständen bestimmen zu können. In Abb. 54 sind drei der gemessenen Autokorrelationsfunktionen dargestellt, die die Veränderung der Zeitkonstante des auftretenden Zerfalls deutlich machen.

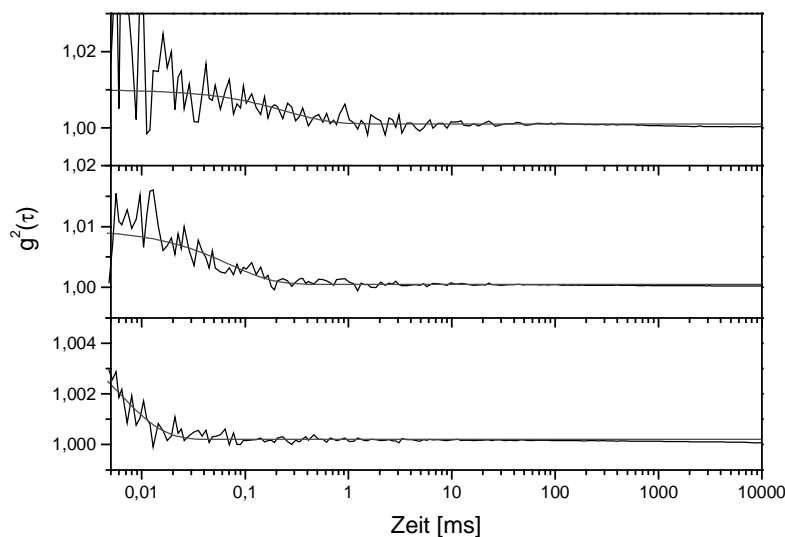


Abb. 54 Fluoreszenz-Autokorrelationsfunktionen eines einzelnen Zentrums bei Raumtemperatur und resonanter Anregung bei verschiedenen Anregungsleistungen. Die Anregungsintensitäten und die mit den Fits (glatte Kurven) ermittelten Zeitkonstanten sind von oben nach unten:  $25\text{ }\mu\text{W}$  -  $250\text{ }\mu\text{s}$ ,  $220\text{ }\mu\text{W}$  -  $60\text{ }\mu\text{s}$  und  $950\text{ }\mu\text{W}$  -  $6\text{ }\mu\text{s}$ .

Die ausgewerteten Zeitkonstanten aller Korrelationsfunktionen sind in Abb. 59 über die verschiedenen Anregungsleistungen aufgetragen. Die Korrelationsfunktionen werden in Kapitel 5.9

benutzt, um die Übergangsraten zu bestimmen, nachdem im nächsten Abschnitt eine notwendige Erweiterung dieses 3-Niveau-Systems eingeführt wird.

### 5.9 Photophysik des Zentrums bei tiefen Temperaturen

Der größte Teil an spektraler Information eines optisch aktiven Systems wird nur bei tiefen Temperaturen sichtbar, wenn schmaler werdende Absorptions-/Emissionslinien die Feinstruktur der Linien sichtbar werden lassen. Der Übergang zu Messungen bei tiefen Temperaturen zeigte zuerst überraschenderweise neue Erkenntnisse über den metastabilen Zustand des elektronischen Systems des N-V Zentrums.

Geht man mit den Messungen der Fluoreszenzrate zu tieferen Temperaturen, sollte man aus dem bekannten Verhalten von Linienbreite<sup>119</sup> ( $\gamma_{\text{hom}}$ ) und Debye-Waller-Faktor ( $\alpha_{\text{DW}}$ ) auf eine mit sinkender Temperatur steigende Absorption schließen können, denn der Absorptionswirkungsquerschnitt hängt nach Gl. 6 (Kapitel 1.1 und 1.2) von diesen beiden Größen ab.

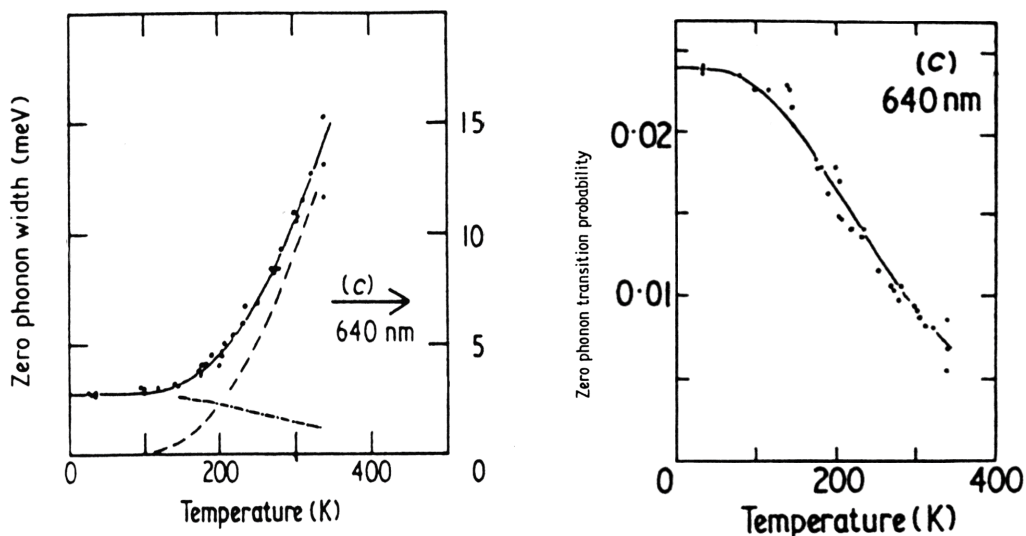


Abb. 55 Das Verhalten von Linienbreite und Debye-Waller-Faktor als Funktion der Temperatur, gemessen in Emission, aus Ref. /119/.

Wie in Abb. 55 zu sehen ist, nimmt die Linienbreite mit sinkender Temperatur ab und der Debye-Waller-Faktor zu, somit muß auch der Absorptionswirkungsquerschnitt zunehmen. Eine steigende Absorption sollte bei gleicher Anregungsintensität auch zu einer zunehmenden Fluoreszenzintensität bei tieferen Temperaturen führen.

Man beobachtet jedoch ein genau entgegengesetztes Verhalten, wie man an der Bildfolge in Abb. 56 und der Kurve von Abb. 60 erkennen kann.

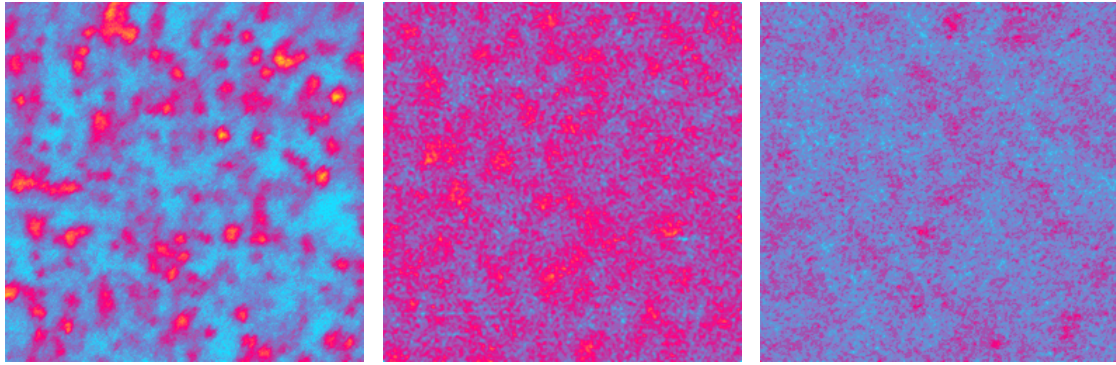


Abb. 56 a-c; Mit sinkender Temperatur nimmt unterhalb 90 K die Fluoreszenzintensität stark ab; Scanbilder aufgenommen bei (a) 280 K, (b) 80 K und (c) 60 K auf dem gleichen Probengebiet

Mit fallender Temperatur, besonders unterhalb etwa 80 K, fällt die Fluoreszenzintensität der Zentren stark ab, so daß es unterhalb etwa 60 K sehr schwer wird, die Zentren abzubilden oder Spektren aufzunehmen. Ein solches Verhalten war für dieses Zentrum bisher nicht bekannt. Es gibt wenige Prozesse, die ein solches Absinken der Fluoreszenzintensität erklären können.

Die für den Absorptionswirkungsquerschnitt verantwortlichen Parameter sind bekannt, und ein Absinken dessen ist daraus nicht zu erklären. Gegen eine Verringerung der Fluoreszenz-Quantenausbeute durch zusätzliche strahlungslose Prozesse spricht die über die Temperatur gleichbleibende Lebensdauer des angeregten Zustandes<sup>122</sup>. Generell ist das Begünstigen von strahlungslosen Zerfällen bei tiefen Temperaturen durch die sich verringernde Besetzung von Phononenmoden unwahrscheinlich. Die Fluoreszenzquantenausbeute des N-V Zentrums ist bekannt<sup>122</sup>, und beträgt im gesamten Temperaturbereich etwa 1, das läßt keinen großen Anteil von strahlungslosen Prozessen zu. Eine bei tiefen Temperaturen zunehmende Spinpolarisation im Grundzustand durch eine abnehmende Spin-Gitter-Relaxationsrate<sup>125,135</sup>, bei gleichzeitig spinselektiver Anregung, kann als Ursache ausgeschlossen werden, da die Größe des ODMR-Effektes<sup>136</sup> über die Temperatur gleichbleibt. Das Einstrahlen der Mikrowellen-Resonanzfrequenz von 2.88 GHz bewirkt nach eigenen Messungen bei allen Temperaturen eine Reduzierung der Fluoreszenzintensität um etwa 10 %.

Das Verhalten läßt nur den Schluß zu, daß die Rückkehr aus dem im vorigen Kapitel nachgewiesenen metastabilen Zustand bei tieferen Temperaturen langsamer wird, und sich zunehmend die zeitlich gemittelte Population im Trappingzustand konzentriert.

Weitere Information über die Dynamik des Trappingzustandes läßt sich aus Messungen der Fluoreszenz bei gepulster Anregung entnehmen. Hierzu wurde ein N-V Zentrum bei  $T=30$  K mit 50 ms langen Impulsen (50 ms an, 50 ms aus) resonant angeregt. Während das Mikroskop über diesem Zentrum fest positioniert war, wurde das Anregungslicht mit einem EOM (Elektrooptischer Modulator) ein- und ausgeschaltet (mit einem Intensitätsverhältnis von 1000:1).

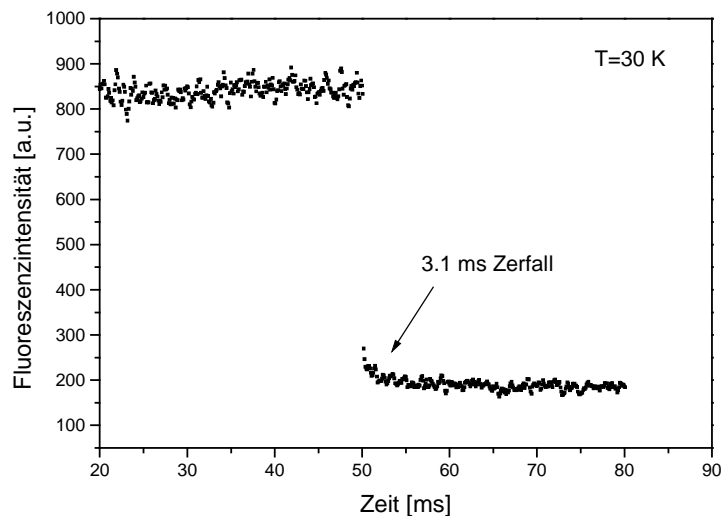


Abb. 57 Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität, während das Anregungslicht nur für den Zeitbereich von 0 ms bis 50 ms angeschaltet wurde. Fluoreszenzlicht wird aber auch nach Abschalten der Anregung noch beobachtet, abklingend mit 3.1 ms bei  $T=30$  K. Die Kurve ist eine Summierung von 7000 Durchläufen.

Die Fluoreszenzintensität wurde mit einer Zeitauflösung von  $100\ \mu\text{s}$  (1000 Kanäle) synchron zu den Anregungsimpulsen aufgezeichnet. Es wurde über eine Vielzahl von Durchläufen ( $>5000$ ) integriert um eine ausreichende Anzahl von Photonenimpulsen in jedem der Kanäle zu erhalten.

Das Beachtenswerte an der Kurve der Fluoreszenzintensität in Abb. 57 ist, daß auch nach dem Abschalten des Anregungslichtes bei  $t=50$  ms noch Fluoreszenzlicht zu beobachten ist. Der Lichtmodulator (EOM) hat eine nachgewiesene Reaktionszeit von  $\sim 1\ \mu\text{s}$ , und kann nicht für das verzögerte Fluoreszenzlicht verantwortlich sein. Durch den Anteil an Hintergrundlicht, das instantan auf die Anregung reagiert, schließt sich in Abb. 57 der exponentiell abfallende Teil nicht direkt an das Plateau der Kurve an.

Das langsam abklingende Fluoreszenzlicht bedeutet, daß die Population im Trappingzustand nicht nur direkt zum Grundzustand hin abgebaut wird, sondern daß Population auch in den angeregten Zustand transferiert wird und von dort strahlend in den Grundzustand relaxiert. Ein solcher Rücktransport von Population ist nur möglich, wenn sich der Trappingzustand energetisch dicht unterhalb des angeregten Zustandes befindet. Der Rücktransport ist bei Temperaturen über  $\sim 50$  K schneller als die Relaxation in den Grundzustand und bestimmt dadurch die mittlere Fluoreszenzrate. Aus der stark nachlassenden Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen ist zu schließen, daß es sich um einen thermisch aktivierten Rücktransport von Population handelt, der möglicherweise über in Triplett- und Singulettssystem isoenergetisch liegende vibronische Zustände stattfindet. Die notwendige Aktivierungsenergie entspricht dann der energetischen Position des vibronischen Niveaus über dem Singulettniveau.



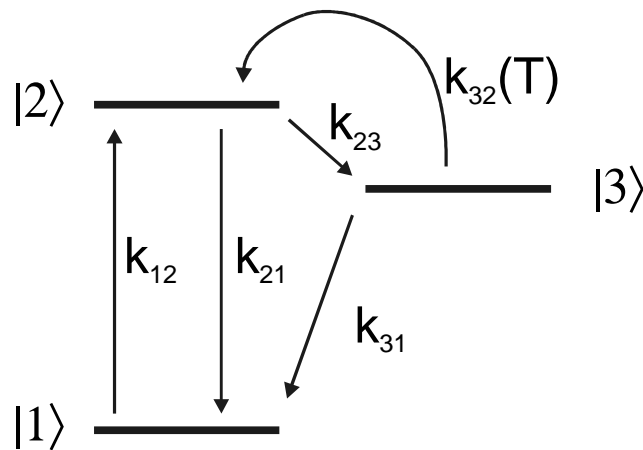


Abb. 58 Erweitertes Schema des 3-Niveau-Systems mit zusätzlichem temperaturaktivierten Rücktransport in den angeregten Zustand.

Um diesem Prozeß Rechnung zu tragen, muß das Energieniveauschema des N-V Zentrums um die temperaturaktivierte Rate  $k_{32}$  erweitert werden, siehe Abb. 58. Die Fluoreszenzintensität fällt in Abb. 57 mit einer Zeitkonstante von  $\tau=3.1$  ms ab, was direkt einer Rate  $k_{32}=1/\tau=320$  Hz bei einer Temperatur von 30 K entspricht. Bei Raumtemperatur ist der Rücktransport  $k_{32}$  so schnell, daß trotz eines sehr großen Verhältnisses  $k_{23}/k_{31}$  (die Raten werden im nächsten Abschnitt bestimmt) eine hohe Fluoreszenzrate möglich ist.

An H3 und N3 Zentren wurde ebenfalls verzögerte Emission gefunden<sup>140,141</sup>, die in beiden Fällen analog auf reversible Population von metastabilen Zuständen zurückgeführt wird.

Daß es sich bei der verzögerten Emission des N-V Zentrums um Phosphoreszenz handeln könnte, kann ausgeschlossen werden, da in Emissionsspektren kein Anzeichen der zu erwartenden schmalen Linie aus dem  $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$  Übergang gefunden wurde.

Der energetische Abstand zwischen  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$  kann im nächsten Kapitel präzisiert werden.

### 5.10 Beschreibung der Populationskinetik

Die temperaturabhängige Fluoreszenzrate des Zentrums soll in diesem Abschnitt mit dem 3-Niveau System von Abb. 58 modelliert werden.

Die die Entwicklung der Population beschreibenden Differentialgleichungen unterscheiden sich in diesem Fall durch die zusätzliche Rate  $k_{32}$  von dem im Abschnitt 1.4 behandelten Beispiel. Sie nehmen damit folgende Form an:

$$\begin{aligned}
\dot{p}_1 &= -k_{12}p_1 & + k_{21}p_2 & + k_{31}p_3 \\
\dot{p}_2 &= k_{12}p_1 & - (k_{21} + k_{23})p_2 & + k_{32}p_3 \\
\dot{p}_3 &= & k_{23}p_2 & - (k_{32} + k_{31})p_3 \quad .
\end{aligned}
\tag{Gl. 88}$$

Als Lösung des Gleichungssystems für den stationären Fall bekommt man

$$p_2(I) = \frac{\sigma I (k_{31} + k_{32})}{\sigma I (k_{23} + 2(k_{31} + k_{32})) + k_f (k_{31} + k_{32}) + k_{23}k_{31}} \quad .
\tag{Gl. 89}$$

Im Vergleich mit Gl. 26, die für den Fall eines 3-Niveau-Systems ohne die Rücktransportrate  $k_{32}$  entwickelt wurde, erkennt man, daß die Rate  $k_{32}$  als weitere Entvölkerungsrate von  $|3\rangle$  additiv neben  $k_{31}$  auftaucht.

Für die Rücktransportrate in den angeregten Zustand soll ein temperaturaktivierter Prozeß angenommen werden

$$k_{32}(T) = c e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad .
\tag{Gl. 90}$$

$\Delta E$  ist die Energiebarriere, die für den Rücktransport von Population nach  $|2\rangle$  überwunden werden muß, und es ist eine obere Grenze für den energetischen Abstand zwischen  $|3\rangle$  und  $|2\rangle$ .  $c$  ist der die Übergangsrate bestimmende Vorfaktor.

Die Rate  $k_f$  in Gl. 89 wurde bereits im Abschnitt 1.2 definiert.

Eine weitere für die Simulation notwendige Größe ist die Anregungsrate

$$\sigma(T)I = k_{12}(I, T)
\tag{Gl. 91}$$

mit dem temperaturabhängigen Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma(T)$  aus Gl. 6, dessen Verhalten sich aus dem bekannten Verlauf (Ref. /119/, Abb. 55) von Linienbreite und Debye-Waller Faktor ergibt. Der errechnete Absorptionsquerschnitt liegt dann je nach Temperatur zwischen  $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  und  $4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Die Anregungsleistungsdichte  $I$  ist der Photonenfluß pro Einheitsfläche am Ort des Zentrums:

$$I = \frac{\alpha_{\text{anr}} P}{\hbar \omega A} \quad .
\tag{Gl. 92}$$

Die enthaltenen Größen sind:  $P$  die jeweilige Anregungsleistung die im Strahl vor dem Objektiv gemessen wird,  $\alpha_{\text{anr}}$  der Anregungsverlustfaktor (siehe Abschnitt 0.1,  $\alpha_{\text{anr}}=0.44$ ),  $\hbar \omega$  die Energie eines Photons des Anregungslichtes (für 637 nm Wellenlänge ist  $\hbar \omega = 3.1 \cdot 10^{-19} \text{ Js}$ ).  $A$  ist die Fläche, auf die im konfokalen Aufbau die Anregungsleistung fokussiert wird, mit dem Wert des Fokusbereichs aus Abschnitt 0.1 ist  $A = 5.7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ .

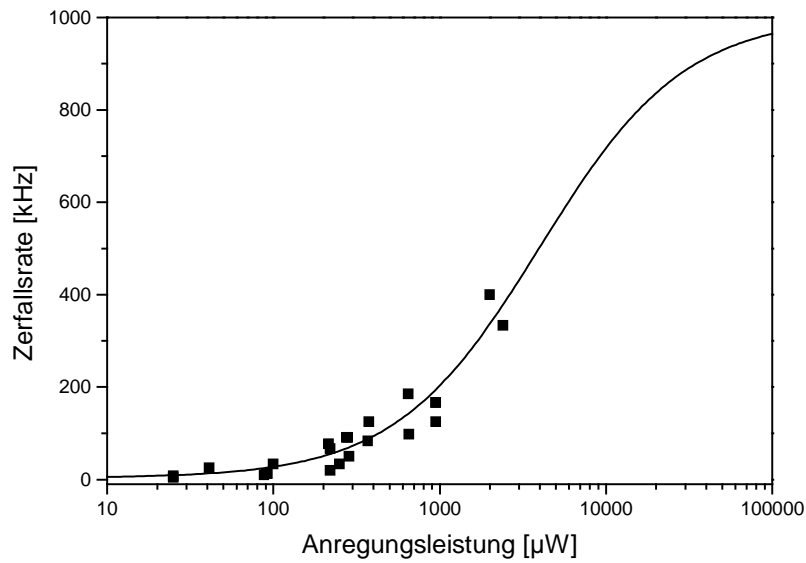


Abb. 59 Die Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen eines Zentrums, von denen drei Beispiele in Abb. 54 dargestellt sind, in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Aus dem eingezeichneten Fit lassen sich die Raten  $k_{23}$  und  $k_{31}$  bestimmen.

Die Ausgangswerte für die Be- und Entvölkerungsraten des Trappingzustandes  $k_{23}$  und  $k_{31}$  bei Raumtemperatur lassen sich aus Korrelationsmessungen bei verschiedenen Anregungsleistungen entnehmen. Beispielhaft sind die Autokorrelationen bei 3 verschiedenen Anregungsleistungen in Abb. 54 abgebildet. Der Zusammenhang zwischen der in den Korrelationsfunktionen auftretenden Zerfallszeit und den Raten innerhalb eines 3-Niveau-Systems ist in Kapitel 1.3 dargelegt.

$K_{23}$	2 MHz
$k_{31}$	2 kHz
$k_f$	77 MHz
$\sigma$ bei RT	$1.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
bei 4 K	$2.4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$
I	$9 \cdot 10^{26} \text{ Photonen s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Tab. 3 Zusammenfassung der im Text abgeschätzten Raten und Ausgangswerte für die Simulation

Die Rate  $k_{32}$  ist in den Autokorrelationsfunktionen von Abb. 54 schwach als separater Zerfall bei  $\sim 5 \mu\text{s}$  sichtbar. In Abb. 59 sind die extrahierten Zeitkonstanten der bei Anregungsleistungen von  $25 \mu\text{W}$  bis  $2.4 \text{ mW}$  gemessenen Korrelationsfunktionen zusammengefaßt. Durch Anpassen der Leistungsabhängigkeit mit Gl. 22 (Abschnitt 1.3) kann man die Raten  $k_{23}$  und  $k_{31}$  bestimmen.

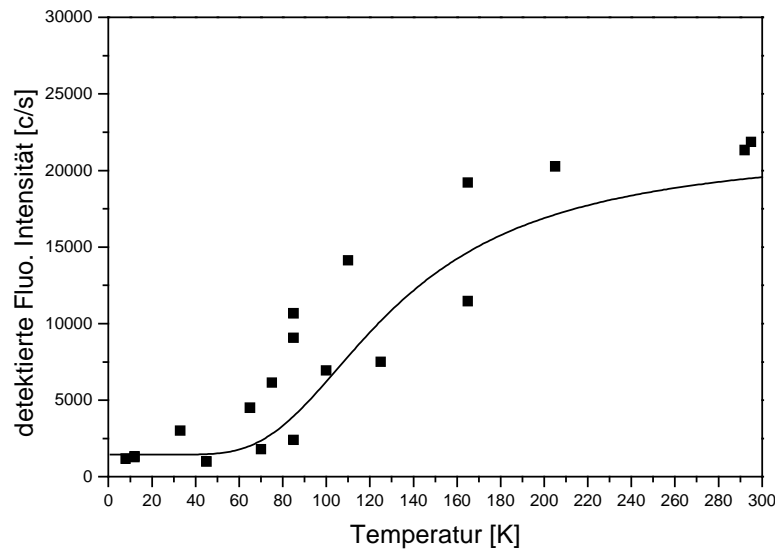


Abb. 60 Meßwerte und Simulation des Verlaufs der von einem Zentrum detektierbaren Fluoreszenzintensität über einen großen Temperaturbereich.

Außerhalb des genannten Intensitätsbereiches ist der Kontrast der Korrelationsfunktion durch das gegebene Signal/Rausch-Verhältnis zu gering, um ausgewertet zu werden. Der Kontrast der Korrelationen soll hier nicht zur Auswertung herangezogen werden, da diese Werte zu stark vom Signal/Untergrund-Verhältnis der gemessenen Fluoreszenz abhängen (siehe Gl. 23).

Der Verlauf der Sättigung in Abb. 59 über etwa 2 Dekaden der Intensität ist vom Modell vorgegeben. Man erhält als Parameter:  $k_{23}=2$  MHz,  $k_{31}=2$  kHz,  $I_S=2400$   $\mu$ W.

In Abb. 60 wurden Fluoreszenzraten von einzelnen Zentren über einen großen Temperaturbereich zusammengetragen, die bei Anregungsleistungen zwischen 100  $\mu$ W und 200  $\mu$ W gemessen wurden. Man erkennt daran deutlich die Reduktion der Fluoreszenzrate bei sinkenden Temperaturen.

In diese Meßwerte wurde das Modell nach Gl. 89 und Gl. 90 eingepaßt (least square fit). Neben der unbekannten Aktivierungsenergie und dem Vorfaktor  $c$ , die angepaßt wurden, gingen die oben im Text abgeschätzten Raten ein, die noch einmal in Tab. 3 zusammengefaßt sind. Für die Simulation wurde eine Anregungsleistung von 150  $\mu$ W angenommen, das entspricht bei den Gegebenheiten des Aufbaues einer Anregungsleistungsdichte von  $9 \cdot 10^{26}$  Photonen  $s^{-1}m^{-2}$ .

Der Vergleich zwischen Meßwerten und Simulation in Abb. 60 zeigt, daß das generelle Verhalten der Fluoreszenzintensität gut vom Modell der temperaturaktivierten Rate  $k_{32}$  wiedergegeben wird. Die Anpassung liefert für die Aktivierungsenergie einen Wert  $\Delta E=6 \cdot 10^{-21}$  Js (302  $cm^{-1}$  oder 37 meV) und für den Vorfaktor  $c=1$  MHz. Zur Einstellung des Tieftemperaturwertes der Fluoreszenzrate muß  $k_{31}=5$  kHz angenommen werden.  $\Delta E$  liegt damit in der Größenordnung der Energien der Schwingungsmoden des N-V Zentrums. Mit der so ermittelten Aktivierungsenergie hat man

eine obere Schranke für die energetische Differenz zwischen angeregtem Triplett-Zustand und metastabilem Singulett-Zustand und damit eine sehr genaue Angabe für die absolute energetische Position des bisher nur vermuteten metastabilen Zustands.

Mit den ermittelten Parametern nimmt  $k_{32}$  bei Raumtemperatur einen Wert von 240 kHz an und ermöglicht so eine hohe Fluoreszenzrate durch eine schnelle Wiederbevölkerung des angeregten Zustands. Der Wert von 240 kHz entspricht gut dem in der Korrelation auftretenden, von der Rate  $k_{32}$  erzeugten Zerfall bei 5  $\mu$ s. Bei Temperaturen unter 60 K bestimmt  $k_{31}$  allein die Fluoreszenzrate.

### 5.11 Zurückgewinnung der Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen

Da eine weitere Untersuchung der Zentren bei Temperaturen unter 60 K mit der sich reduzierenden Fluoreszenzrate nicht möglich war, wurde eine experimentelle Möglichkeit gesucht, die Fluoreszenzrate wieder zu erhöhen. Es erwies sich als erfolgreich, eine im Bereich der Forschung an einzelnen Ionen in elektromagnetischen Fallen etablierte Technik, das Deshelving<sup>7</sup>, anzuwenden.

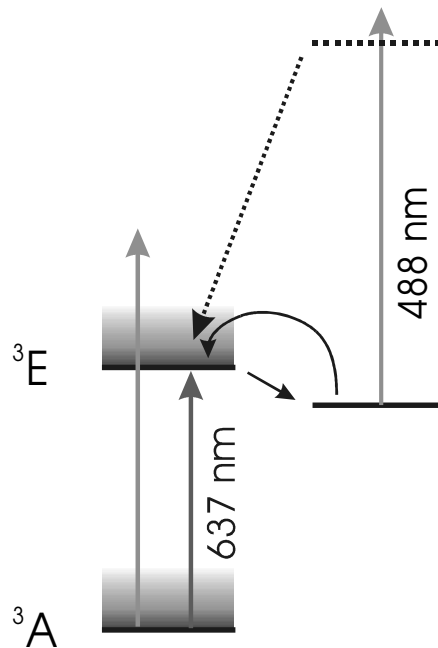


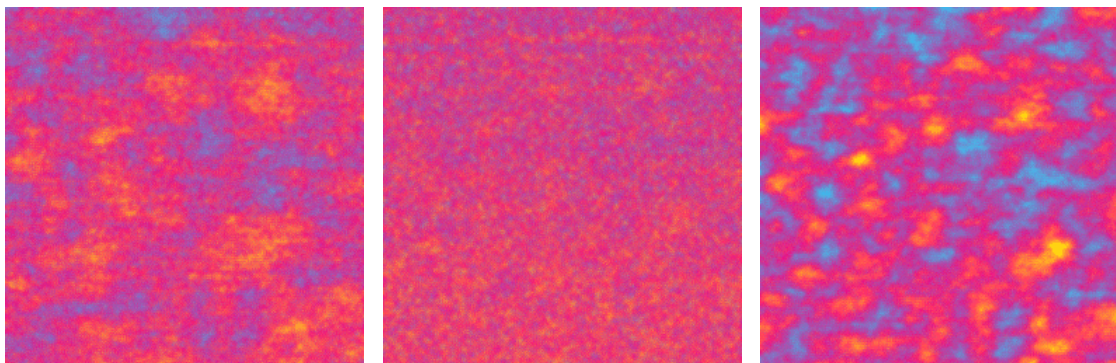
Abb. 61 Im Anregungs- und Deshelving-Prozeß beteiligte Energieniveaus und Übergänge

Es ist möglich, durch Einstrahlung einer zusätzlichen Wellenlänge das Zentrum aus dem Trapping-Zustand herauszupumpen, was dessen Lebensdauer effektiv verkürzt. Wie in Abb. 61 dargestellt ist, wird dabei das Zentrum nichtresonant in einen nicht näher bekannten höheren Singulettzustand angeregt und es relaxiert von dort zurück in den angeregten Triplettzustand [2]. Als besonders effektive Deshelvingwellenlänge hat sich die blaue Argon-Linie von 488 nm

erwiesen, mit 514 nm ist das Deshelving auch möglich, aber es werden höhere Leistungen benötigt, und die gleichzeitige Absorption im Triplett-System ist höher, so daß die Sensitivität von Anregungsspektren nachläßt. Letzteres würde bedeuten, daß der Triplett-Übergang schon zum Teil durch nichtresonante Anregung gesättigt ist und eine Veränderung in der Absorption beim Durchfahren der resonanten Wellenlänge über die ZPL eine kleinere relative Fluoreszenzänderung erzeugt, was sind die Merkmale einer Sättigungsverbreiterung sind. An der Möglichkeit des Deshelvings wird deutlich, daß Absorptionsspektren im grün/blauen Spektralbereich von Effekten des Deshelvingprozesses überlagert sind und nicht nur die vibronische Struktur abbilden. Messungen der Fluoreszenzdynamik mittels Korrelationsfunktionen zeigen bei nichtresonanter Anregung mit 514 nm im Vergleich zu resonanter Anregung veränderte Zeitkonstanten durch die verkürzte Trapping-Lebensdauer, während die nichtresonante Anregung spektral weit entfernt von der ZPL experimentell oft vorteilhaft ist, da das Anregungslicht dann besser auszufiltern ist.

Es wurden keine Versuche unternommen, direkt den Übergang zwischen Grundzustand und Trapping-Zustand (erwartet bei  $\sim 650$  nm) oder angeregtem Zustand und Trapping-Zustand (tiefes IR) optisch zu pumpen, da keine ausreichende Absorption auf diesen spinverbotenen Übergängen zu erwarten ist.

Die Verkürzung der Dunkelzeit im metastabilen Zustand resultiert in einer signifikanten Erhöhung der mittleren detektierten Rate. Damit ist es möglich, die Zentren bis hin zu Temperaturen von einigen Kelvin abzubilden.



*Abb. 62 a-c, Wirkung des Deshelvings bei einer Temperatur von 80 K, Bild (a) resonante Anregung ( $50 \mu\text{W}$  637 nm) Fluoreszenz max. 7 kc/s über Hintergrund, Bild (b) nur Deshelving Wellenlänge ( $10 \mu\text{W}$  488 nm) max. 0.5 kc/s, Bild (c) beide Wellenlängen gleichzeitig mit den genannten Leistungen, Fluoreszenz max. 18 kc/s*

Abb. 62 demonstriert die Wirkung des Deshelvings. 3 Scans auf dem gleichen Probengebiet mit allein resonanter Anregung (a), alleiniger Einstrahlung der Deshelvingwellenlänge (b) und gleichzeitiger Einstrahlung beider Wellenlängen (c) zeigen deutlich, daß man mit Deshelving deutlich

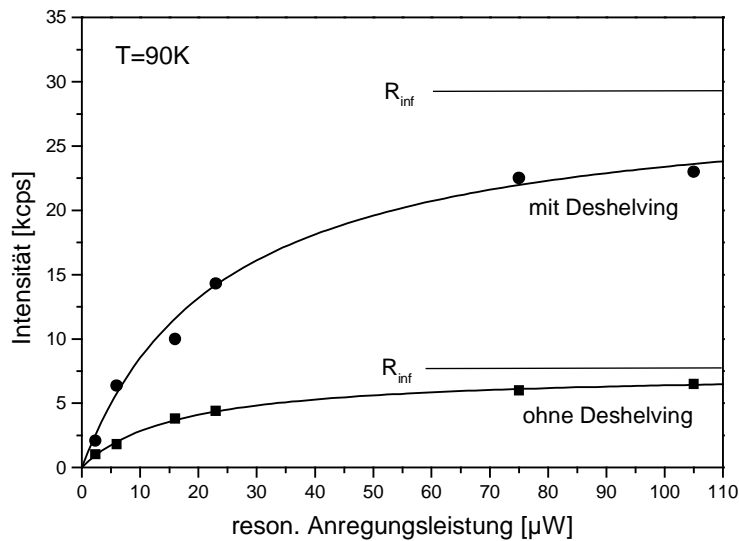


Abb. 63 Abhängigkeit der gemessenen Fluoreszenzintensität von der resonanten Anregungsleistung bei 90 K mit und ohne zusätzlicher Einstrahlung von 2 μW der Deshelvingwellenlänge 488 nm. Meßwerte nach Hintergrundabzug. Die Markierungen  $R_{inf}$  entsprechen den asymptotischen Werten.

mehr Fluoreszenz von einem Zentrum bekommt, als bei nur resonanter Anregung. Die in der Bildunterschrift angegebenen Fluoreszenzraten nach Hintergrundabzug für alleinige 637 nm Anregung und 488 nm Anregung sind in der Summe kleiner, als die Rate bei gleichzeitiger Einstrahlung, 7 kc/s+0.5 kc/s gegenüber 18 kc/s.

Es kann deswegen von einem Verstärkungseffekt gesprochen werden. Die Deshelvingwellenlänge von 488 nm erfährt allein kaum Absorption im Triplett-Anregungssystem und erzeugt dadurch nur wenig Fluoreszenz.

Im folgenden soll die Wirkung des Deshelvings auf das Sättigungsverhalten des Systems und die Größe des Fluoreszenz-Verstärkungseffektes genauer untersucht werden. Abb. 63 zeigt an zwei Sättigungskurven die Erhöhung der detektierten Fluoreszenz auf im Durchschnitt etwa das dreifache bei Einstrahlung des zweiten Lasers. Im Sättigungsgrenzwert wird etwa ein Faktor 4 erreicht. Die Parameter der nach Gl. 29 in die Messpunkte von Abb. 63 gefitteten Sättigungskurven sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Der erreichte Grenzwert der Fluoreszenzrate wird durch die maximale Population des angeregten Zustandes bestimmt. An den Werten für  $R_{\infty}$  ist zu sehen, wie sich durch das Deshelving der Anteil der Population im metastabilen Zustand zugunsten des angeregten Zustandes verringert. Gleichzeitig erhöht sich die Sättigungsintensität leicht, was zur Folge hat, daß für höhere Anregungsleistungen größere Verstärkungsfaktoren gefunden werden. Die Größe der zusätzlich gewonnenen Fluoreszenz ist natürlich von der Leistung auf der Deshelvingwellenlänge abhängig. Dieser Zusammenhang wird aus Abb. 64 deutlich.

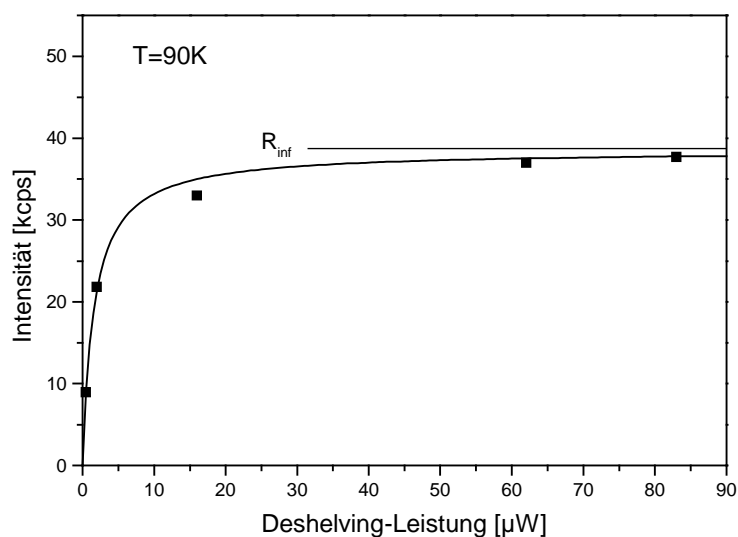


Abb. 64 Abhängigkeit der im Vergleich zur bei rein resonanter Anregung (hier 115  $\mu\text{W}$ ) gewonnenen Fluoreszenz zusätzlichen Rate von der Leistung der Deshelving-Wellenlänge.

Bis zu etwa 40 kc/s können bei 90 K von einem Zentrum zusätzlich zur rein resonanten Anregung gewonnen werden (bei 115  $\mu\text{W}$  Leistung der resonanten Anregung). Es genügt schon relativ wenig Leistung auf der blauen Linie, etwa 2  $\mu\text{W}$ , um den größten Teil des Effektes zu nutzen. Dadurch, daß schon niedrige Leistungen zur Verstärkung ausreichen, entsteht nur wenig zusätzliches Hintergrund-Fluoreszenzlicht. Die Parameter für den in Abb. 64 eingezeichneten Fit sind ebenfalls in Tab. 4 aufgeführt.

	Sättigungsintensität $I_s$	gesättigte Rate $R_\infty$
ohne Deshelving	16 $\mu\text{W}$	7.5 kc/s
mit Deshelving	24 $\mu\text{W}$	29 kc/s
zusätzliche Rate durch Deshelving	1.6 $\mu\text{W}$	38.5 kc/s

Tab. 4 Sättigungsparameter der Kurven der Abb. 63 und Abb. 64

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der resonanten Anregung bleibt auch bei Nutzung des Deshelvings bestehen, so daß Anregungsspektren ihre Aussage behalten. Der Vergleich von Anregungsspektren und Emissionsspektren mit und ohne Deshelving (des Umfanges wegen hier nicht gezeigt) hat bestätigt, daß die Form der Spektren unbeeinflusst bleibt.



### 5.12 Anregungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen

Mit der Deshelving-Technik ist es nun möglich, die Zentren im gesamten zugänglichen Temperaturbereich abzubilden und Spektren aufzunehmen.

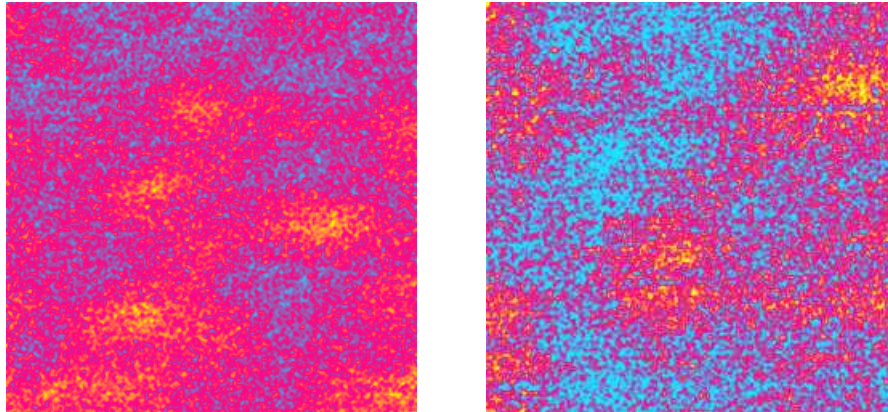


Abb. 65a,b; Fluoreszenzbilder einzelner N-V Zentren bei (a)  $T=30$  K und (b)  $T=10$  K. Der Scanbereich des Piezos ist durch die Temperatur auf  $5 \times 5 \mu\text{m}$  bzw.  $4 \times 4 \mu\text{m}$  reduziert. Dynamik: (a) 20 kc/s auf den Zentren, 16 kc/s Hintergrund, (b) 18 kc/s auf 16 kc/s

Auf einem der Zentren von Abb. 65a) und auf dem Fluoreszenzhintergrund neben dem Zentrum wurden die folgenden zwei Fluoreszenz-Anregungs-Spektren der Abb. 66 aufgenommen.

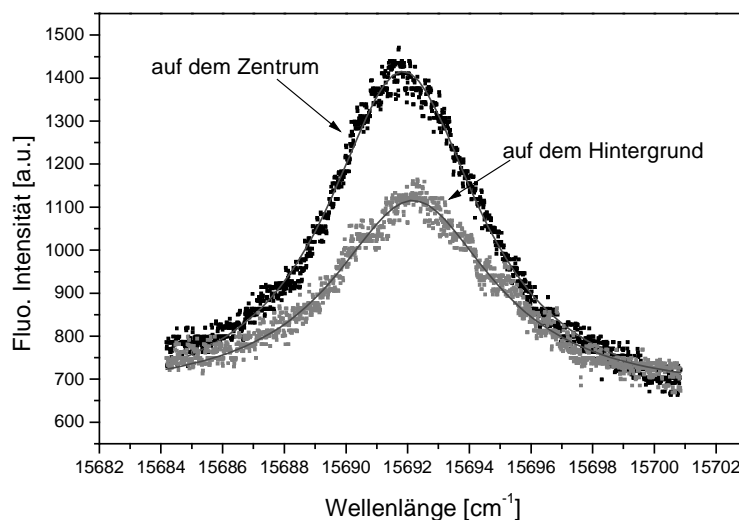


Abb. 66 Fluoreszenz-Anregungs-Spektren auf einem Zentrum und auf dem Hintergrund bei  $T=30$  K.

Das Hintergrundsignal wird etwa zu einem Drittel seiner Intensität von einer großen Anzahl außerhalb des Fokus liegender Zentren gebildet. Das Hintergrundspektrum ist demzufolge ein Ensemblespektrum, das um den Betrag der inhomogenen Verteilung breiter als die homogene

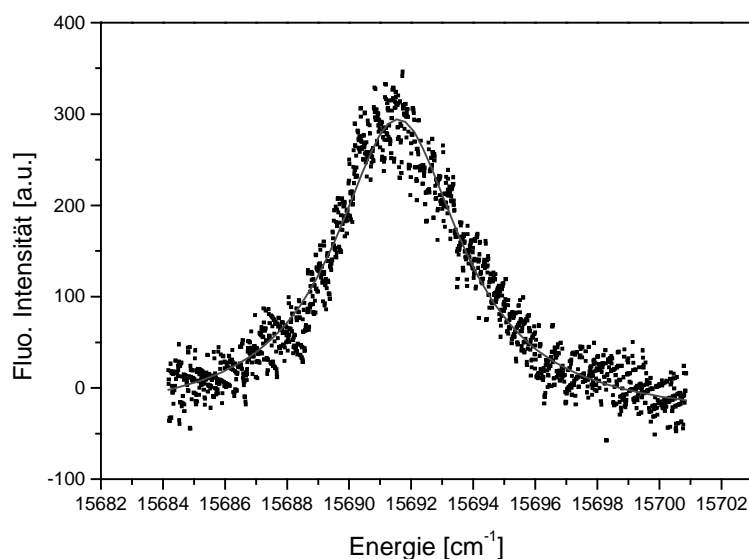


Abb. 67 Fluoreszenz-Anregungsspektrum eines einzelnen Zentrums als Differenz der Spektren von Abb. 66.

Linie ist. Die Parameter der Lorentz-Fits nach Gl. 9 in die beiden Meßkurven sind in Tab. 5 aufgeführt.

Wegen des teilweisen Ursprungs des Hintergrundlichtes in N-V Fluoreszenz müssen die Spektren einzelner Zentren als Differenz der Spektren auf und neben dem Zentrum ermittelt werden. Der Lichtanteil des einzelnen Zentrums ist, wie in Abb. 66 zu sehen, groß genug, um sich sicher vom Untergrund abzuheben. Die Peakhöhen der beiden Spektren entsprechen dem Intensitätsverhältnis von 1.3:1 auf und neben dem Zentrum im obigen Scanbild.

	Zentrumsposition $x_c$ [cm <sup>-1</sup> ]	Breite $W$ [cm <sup>-1</sup> ]	Fläche unter der Kurve $A$ [a.u.]
auf dem Hintergrund	15692.1	6.3	4498
auf dem Zentrum	15691.8	5.9	7355
einzelnes Zentrum	15691.4	5.0	2750
Abweichung vom Ensemble-Wert	-0.7	-1.3	--

Tab. 5 Parameter der Fits in die Spektren von Abb. 66 und Abb. 67

Abb. 67 ist das Fluoreszenz-Anregungsspektrum eines einzelnen Zentrums, das aus der Differenz der Spektren in Abb. 66 gewonnen wurde. Die Parameter der in dieses Spektrum gefitteten

Lorentz-Funktion sind ebenfalls in Tab. 5 aufgeführt. Das Anregungsspektrum des einzelnen Zentrums ist bei 30 K nur wenig schmaler als das Ensemble-Spektrum und die Abweichung der spektralen Position vom Ensemble-Mittel ist wiederum kleiner als die Linienbreite. Die 'inhomogene' Linie des Ensembles ist größtenteils geprägt von der homogenen Breite der einzelnen Zentren, da die inhomogene Verteilung der Übergangsenergien in den verwendeten Proben nur  $1 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die inhomogene Linie ist deswegen im gesamten Temperaturbereich in guter Näherung lorentzförmig.

Nach dem derzeit aktuellsten Modell der elektronischen Struktur des N-V Zentrums, dessen Grundlagen in Abschnitt 5.5 dargelegt sind, erwartet man eigentlich, zwei Linien in Absorption zu beobachten. Nach dem Energieniveauschema der Abb. 48 besteht der angeregte Zustand aus zwei Niveaus  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  mit einem energetischen Abstand von etwa  $46 \text{ cm}^{-1}$ . Als Ursache für das Auftreten von zwei Komponenten wird in Ref. /132/ die Aufspaltung eines ursprünglich entarteten Niveaus durch einen (dynamischen) Jahn-Teller Effekt angenommen. Die Oszillatorstärke des Überganges sollte sich gleichberechtigt auf die beiden Niveaus verteilen, so daß die gleiche integrale Absorption auf beiden Linien zu beobachten sein müßte. Weiterhin ist bekannt, daß der  $|+\rangle$  Zustand wesentlich schnellere Dephasierungszeiten zeigt, aus denen man eine Linienbreite von 20 GHz ( $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ) im Tieftemperaturlimit abschätzen kann. Aus den Dephasierungszeiten der  $|-\rangle$  Komponente erhält man für die Linienbreite einen Wert von 200 MHz. Diese Gegebenheiten sind noch einmal in Abb. 68 skizziert. Der energetisch höherliegende Zustand relaxiert innerhalb von  $\sim 1 \text{ ps}$  in den tieferliegenden Zustand<sup>129</sup>. Daraus folgt, daß man Emission nur aus dem längerlebigen unteren Zustand beobachtet.

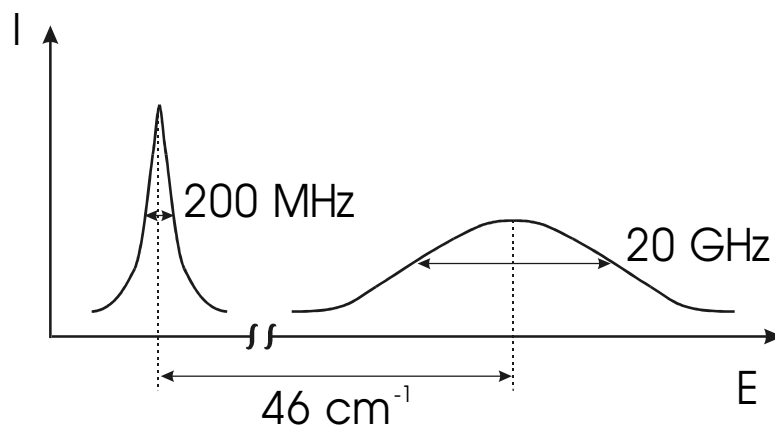


Abb. 68 Bisherige Veröffentlichungen von Messungen an Bulk-Proben sagen einen in zwei Komponenten aufgespaltenen angeregten Zustand voraus, mit einem Abstand zwischen den Komponenten von etwa  $46 \text{ cm}^{-1}$  und den angegebenen Linienbreiten.

Trotz der Suche mit Anregungsspektren einzelner Zentren über einen großen Wellenlängenbereich konnte keine zweite Komponente der Linie gefunden werden. Die Hauptargumente

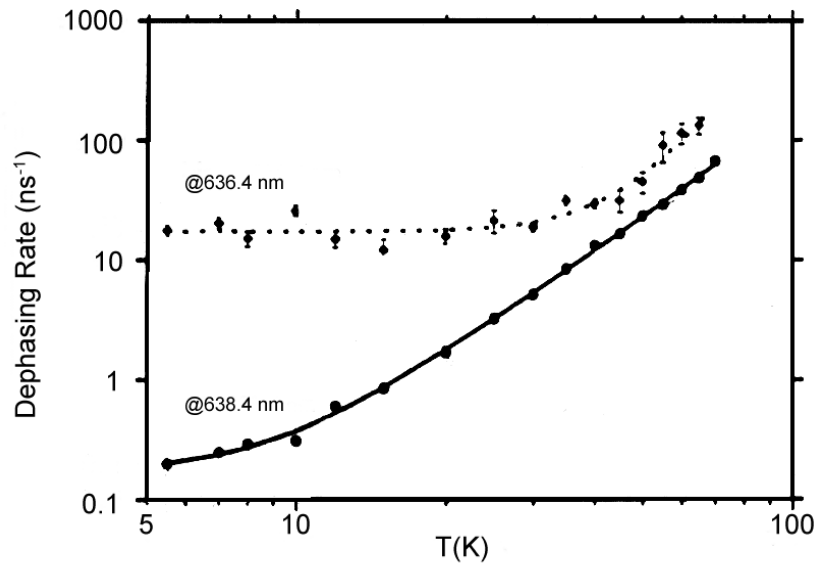


Abb. 69 Das von Lenef und Rand<sup>133</sup> gefundene Dephasierungsverhalten der beiden Komponenten der inhomogenen Linie. Die Tieftemperatur-Grenzwerte der Dephasierungsrate sind 200 MHz für die 'rote' Komponente und 20 GHz für die 'blaue' Komponente.

die für die Existenz des  $|+\rangle$  Zustands sprechen, sind unterschiedliche Signalintensitäten in gepulsten Experimenten bei verschiedenen Wellenlängen und vor allem ein unterschiedliches Dephasierungsverhalten innerhalb der inhomogenen Verteilung, das in Abb. 69 reproduziert ist. Wegen sehr großer inhomogener Verteilungen der Übergangsfrequenz in den Bulk-Proben, in denen die Zweiteilung beobachtet wurde, (inhomogene Breite von  $30\text{ cm}^{-1}$  bis  $40\text{ cm}^{-1}$ ) sind auch bei diesen Ensemble-Messungen keine zwei getrennten Intensitätspeaks in der Absorption zu sehen. Die bei Bulk-Messungen gefundenen Unterschiede im Dephasierungsverhalten *innerhalb* der inhomogenen Linie können mit den an einzelnen Zentren gemachten Messungen nicht nachvollzogen werden, da die inhomogene Verteilung in den hier verwendeten Proben auch bei hohen Konzentrationen kleiner als  $3\text{ cm}^{-1}$  ist. Durch die kleine inhomogene Verteilung bei großer homogener Breite wurde in den Einzelzentren-Proben dieser Arbeit auch keine statistische Feinstruktur in Spektren höherkonzentrierter Diamanten oder im Fluoreszenzhintergrund von Einzelzentren-Proben sichtbar. Da die inhomogenen Spektren dieser Arbeit eine wesentlich geringere Breite zeigen, ist andererseits zu folgern, daß die verwendeten Kristalle und die Präparation geringer Konzentrationen die Herstellung eines relativ ungestörten Systems ermöglicht haben.

Das hier an sehr niedrig konzentrierten Proben (mittlerer Abstand der Zentren  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ) beobachtete Verhalten unterscheidet sich damit grundlegend von den Messungen an hochkonzentrierten Bulk-Proben bisheriger Arbeiten. Die in den zitierten Arbeiten verwendeten Diamanten wurden mit Dosen zwischen  $10^{17}$  und  $10^{18}\text{ e}^-/\text{cm}^2$  bestrahlt, das sind 4 bis 7 Größenordnungen mehr als die  $10^{11}$  bis  $10^{13}\text{ e}^-/\text{cm}^2$ , mit denen die hier verwendeten Einzelzentren-Proben

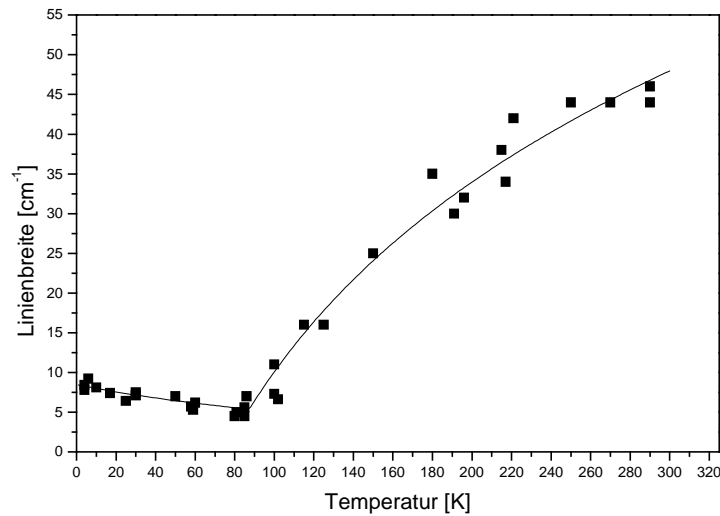


Abb. 70 Verlauf der homogenen Linienbreite des N-V Zentrums über den Temperaturbereich von 4 K bis 300 K

bestrahlt wurden. Das beobachtete Auftreten eines höherliegenden Teiles des angeregten Zustandes ist demnach keine intrinsische Eigenschaft der ungestörten Zentren. Vielmehr ist zu vermuten, daß das Auftreten einer weiten Aufspaltung in Verbindung mit der großen inhomogenen Breite steht, die die Folge von großen Störungen der lokalen Umgebung der Zentren ist. Als solche Störungen kommen Verspannungen im Kristall in Betracht, die von Gitterfehlern durch hohe Bestrahlungsdosen hervorgerufen sein können, oder möglicherweise die Wechselwirkung<sup>125,142</sup> (magnetische Dipol-Dipol-W.) zwischen durch die hohe Konzentration eng benachbarten Zentren. Da bei eigenen Messungen der inhomogenen Linienbreite an Diamanten, die mit Bestrahlungsdosen von bis zu  $10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^2$  behandelt wurden, keine Veränderung der Linienbreite eintrat, kann zumindest eine optische Nahfeld-Kopplung<sup>143</sup> ausgeschlossen werden. Über einer Bestrahlungsstärke von etwa  $10^{14} \text{ e}^-/\text{cm}^2$  wird der mittlere Abstand der Zentren kleiner als die Wellenlänge des Lichts, weswegen sie dann auch nicht mehr optisch aufgelöst werden können.

Der gesamte Verlauf der mittels Anregungsspektren ermittelten Linienbreite über den Temperaturbereich ist in Abb. 70 dargestellt und zeigt ebenfalls zwei unerwartete Besonderheiten. Die Linienbreite bleibt mit im Minimum  $4.5 \text{ cm}^{-1} = 135 \text{ GHz}$  ( $30 \text{ GHz} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ) weit von den aus den Dephasierungsmessungen der Abb. 69 erwarteten Werten von 200 MHz bzw. 20 GHz entfernt. Das Lebensdauerlimit der Linienbreite ist für das N-V Zentrum  $\gamma_{\text{hom}} = 1/(2\pi T_1) = 12 \text{ MHz} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ( $T_1 = 13 \text{ ns}$  Ref. /122/).

Eine weitere Quelle für einen zu erwartenden Wert der Linienbreite sind die Lochbrennspektren von Ref. /130/. Da spektrale Löcher eine Breite vom doppelten Wert der homogenen Linienbreite

haben, ist aus den beobachteten Breiten von 200 MHz eine homogene Breite von 100 MHz zu schlußfolgern. Somit liegen 4 Größenordnungen zwischen dem Minimum der in dieser Arbeit gemessenen Linienbreite und dem Lebensdauerlimit und immer noch 3 Größenordnungen zum von der Dephasierung in Bulk-Proben vorgegebenen Wert.

Das Dephasierungsverhalten in Abb. 69 zeigt einen von mehreren Dephasierungsmechanismen geprägten, aber monotonen Abfall der Dephasierungsrate  $T_2^{-1}$  mit sinkender Temperatur, wonach man einen ebenso monotonen Linienbreitenabfall erwarten sollte. Das zweite unerwartete Resultat der Messungen, neben dem absoluten Wert der Linienbreite, ist demzufolge, daß die Linienbreite einzelner Zentren ein deutliches Minimum mit  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  bei 80 K hat und von da ab wieder auf etwa  $8 \text{ cm}^{-1}$  bei 4 K ansteigt.

Die Erklärung dieser Unterschiede liegt wahrscheinlich in der mechanischen Verspannung, die in den hier verwendeten Proben deutlich geringer als in den für Bulk-Messungen verwendeten hochkonzentrierten Proben ist. Starke lokale Verspannung am Ort der Zentren führt dann zur Aufspaltung der sonst entarteten  $E_x$  und  $E_y$  Komponenten des  $^3E$  Zustandes. Der  $^3E$  Zustand ist aufgrund seiner Symmetrie ein Bahn-Duplett. Diese durch Verspannung aufspaltenden Komponenten können die beobachteten etwa  $46 \text{ cm}^{-1}$  auseinanderliegenden Beiträge bilden, die sich so ohne einen Jahn-Teller Effekt erklären lassen, für den es sonst keine weiteren Indizien, aber eine Reihe Gegenargumente gibt, siehe Kapitel 5.5. In Proben mit sehr wenig Verspannung sind diese Zustände nahezu entartet, liegen also energetisch wesentlich dichter beieinander.

Die Position des Knicks in der Kurve der Linienbreite fällt einerseits zusammen mit dem Ansteigen der Fluoreszenzintensität bei zunehmenden Temperaturen, Abb. 60, und andererseits mit dem deutlich ausgeprägten Maximum der Wärmeleitfähigkeit<sup>144</sup> von Diamant bei 80 K. Die von Phononen getragene Wärmeleitfähigkeit des Diamants ist bei Temperaturen über 20 K von der Streuung der Phononen an Fehlstellen und Verunreinigungen bestimmt. Die wichtigsten Streuzentren sind dabei das Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$  und der Stickstoff. Es ist möglich, daß die über 80 K zunehmende Phononenstreuung auch mit der Anregung einer Reihe von Prozessen im N-V Zentrum korreliert, die mit der Wechselwirkung mit Phononen verbunden sind.

Der physikalische Hintergrund für das Linienbreitenverhalten über 80 K und die zugrundeliegenden Dephasierungsmechanismen sind nicht bekannt. Die in Abb. 70 über 80 K eingezeichnete Linie repräsentiert ein  $\ln(T)$  Verhalten.

Es ist anzunehmen, daß ein großer Teil der Bulk-Messungen an untypischen Zentren an den Flanken der inhomogenen Verteilung ausgeführt wurden. Dafür spricht, daß effizientes Lochbrennen mit Satellitenlöchern nur im roten Teil der inhomogenen Linie möglich ist, im Zentrum der Linie wird nur ein einzelnes Loch mit geringer Lochbrenn-Effizienz gefunden.

In Ref. /130/ ist zu erkennen, daß die schmalen spektralen Löcher als Struktur auf einem wesentlich breiteren spektralen Loch von  $>10 \text{ GHz}$  Breite liegen.

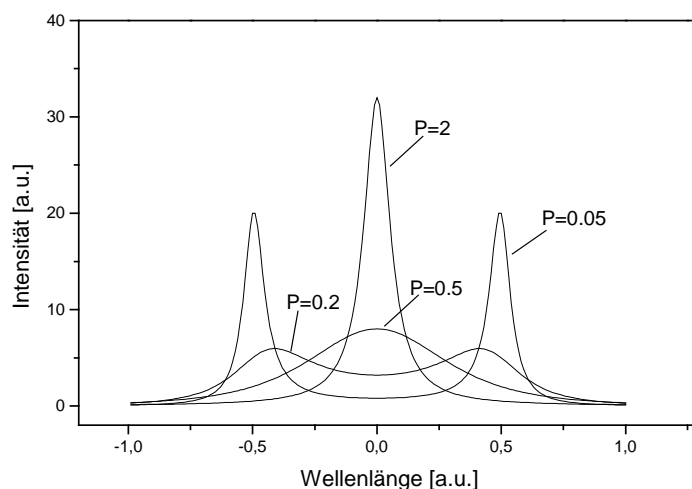


Abb. 71 Linienformverhalten bei einem Prozeß der Bewegungsverschmälerung

Dieses breite spektrale Loch ist wahrscheinlich die Reaktion von unverspannten Zentren, die keine schmalen Linien zeigen, während die schmalen spektralen Löcher von Zentren gebildet werden, die erst durch die Wirkung der Verspannung schmale Linien entwickeln. Bei eigenen Versuchen war es wegen der sehr geringen Lochbrenn-Effizienz nicht möglich, dauerhafte Löcher zu brennen. An hochkonzentrierten Proben konnte immer dann transientes Lochbrennen beobachtet werden<sup>145</sup>, wenn beim Aufnehmen eines Anregungsspektrums die Laserwellenlänge auf einen neuen Wert gesetzt wird.

Für eine mögliche Erklärung der unterhalb von 80 K wieder zunehmenden Linienbreite ist ein kurzer Rückblick auf das Doppelmulden-Potential von Abschnitt 0.1 nötig. Durch das Tunneln des Stickstoffatoms zwischen den zwei möglichen Positionen kommt es zum Inversionssplitting nicht nur des 1. vibronischen Niveaus, sondern auch aller anderen Schwingungsniveaus unterhalb des Potentialwalls, insbesondere des 0-Phononen-Niveaus des angeregten Zustandes. Für dieses Niveau ergibt sich in der Simulation der Energieniveaus aus der Potentialform eine Aufspaltung von  $0.3 \text{ meV} = 2.4 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Inversionsaufspaltung des angeregten Zustandes von  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  liegt nach diesem Modell in der Größenordnung der gemessenen Linienbreite unter 80 K. Es ist deshalb möglich, daß ein schneller Austauschprozeß zwischen diesen beiden Zuständen eine Bewegungsverschmälerung (*motional narrowing*) der gemessenen Linie zu höheren Temperaturen hin induziert. Demnach würde der wirkliche Energieabstand der beiden Niveaus unserem Tieftemperaturlimit der Breite von  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen. Das Verhalten der Linienform bei einem Prozeß der Bewegungsverschmälerung als Funktion der Austauschgeschwindigkeit  $P$  wird von Abb. 71 verdeutlicht.

Bei höheren Temperaturen, die die Austauschrate zwischen beiden Zuständen erhöhen, mittelt der Prozeß des Spontanzerfalls oder der Anregung über die beiden Energiewerte und eine

einzelne Linie wird im Spektrum sichtbar. Dazu muß der Austauschprozeß schneller sein als der die Energie abfragende Prozeß. Sowie durch sinkende Temperatur der Austausch langsamer wird, nimmt die Breite zu, bis zu einer Phase, in der eine Linie mit einer Breite vorgefunden wird, die nahezu dem Abstand beider Linien entspricht. Weitere Verlangsamung des Austauschs führt zur Herausbildung der einzelnen Linien, die dann nur durch die Lebenszeit und Dephasierung in der Breite bestimmt sind. Die Kopplung an einen lokalen Phononenmode, der auch bei Temperaturen von wenigen Kelvin noch angeregt ist, ist notwendig um diesen schnellen Austausch hervorzurufen. Die im Experiment erreichten 4 K sind nicht tief genug, um den Austausch auszufrieren. Bei entsprechend tiefen Temperaturen müssen nach dem Doppelmuldenpotential-Modell die beiden tunnel-aufgespaltenen Niveaus einzeln zu sehen sein.

Die Austauschverschmälnerung wird durch folgende Linienformfunktion beschrieben:

$$g(\omega) = \frac{P\Delta\omega^2}{(\omega - \omega_A)^2 (\omega - \omega_B)^2 + 4P^2\omega^2} \quad \text{Gl. 93}$$

Dabei sind  $\omega_A$  und  $\omega_B$  die Positionen der beiden getrennten Linien,  $\Delta\omega = \omega_A - \omega_B$  der Abstand der Komponenten,  $P$  ist ein Maß für die Austauschgeschwindigkeit. Für  $P > 1$  spricht man von schnellem Austausch, bei dem man eine Linie beobachtet und für  $P < 1$  spricht man von langsamem Austausch und zwei getrennte Linien sind zu sehen. Im Bereich schnellen Austauschs, in der Messung von Abb. 70 im gesamten Temperaturbereich  $T > 4$  K, ist nur eine Linie mit nahezu Lorentz-Charakter sichtbar. Die mit einem Lorentz-Fit in Messungen gefundene Breite läßt sich auf den Parameter  $P$  und den Abstand der beiden Komponenten zurückführen, wenn man in Gl. 93 annimmt, daß  $P > 1$  ist, und die Linie nur in der Mitte zwischen beiden Einzellinien,  $|\omega| \ll |\omega_{A,B}|$ , abgefragt wird. Es entsteht als Lorentz-Näherung

$$g(\omega) \propto \frac{1}{\left(\frac{\Delta\omega^2}{4P}\right)^2 + 4\omega^2} \quad \text{Gl. 94}$$

mit der Breite

$$W = \frac{\Delta\omega^2}{4P} . \quad \text{Gl. 95}$$

Der Verlauf von  $P$  mit der Temperatur bestimmt das Linienbreitenverhalten in Abb. 70 und die Auflösung der Linie in zwei Komponenten für  $T \ll 4$  K. Im Temperaturbereich zwischen 4 K und 80 K wird die Linienbreite gut mit einem linear ansteigenden Faktor  $P$  und  $\Delta\omega = 8 \text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben, eine solche Anpassung nach Gl. 94 ist in Abb. 70 für den Bereich zwischen 4 K und 80 K eingetragen.



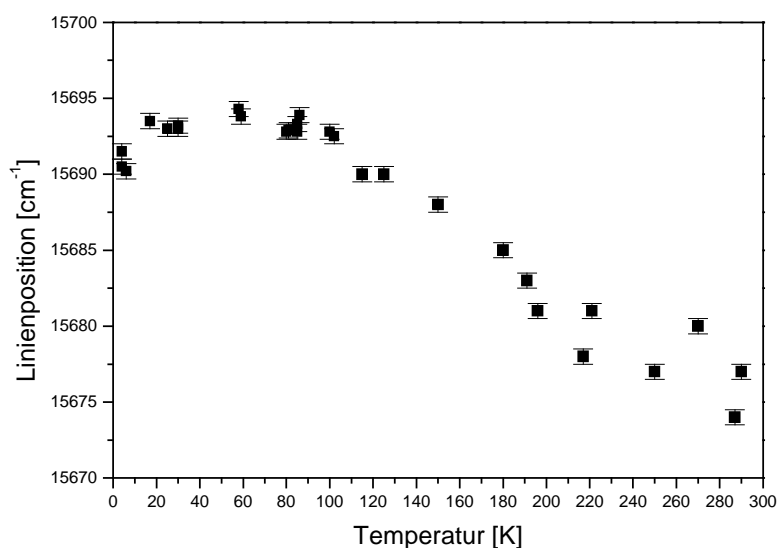


Abb. 72 Darstellung der Linienposition im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K

Zu höheren Temperaturen zu wird die Breite wieder von Dephasierungsprozessen bestimmt, so daß über 80 K die Linienbreite wieder zunimmt.

Durch die thermische Ausdehnung (Kontraktion) des Kristalls und quadratische Elektron-Phonon-Kopplung<sup>119</sup> verschiebt sich die Position der Nullphononenlinie bei Abkühlung zu kürzeren Wellenlängen.

Die gemessene Linienposition ist in Abb. 72 über die Temperatur aufgetragen. Die Linienverschiebung stimmt in Richtung und Betrag im Temperaturbereich von 60 K bis 300 K sehr gut mit dem Verlauf aus Ref. /119/ überein. Auch die absolute Linienlage entspricht innerhalb von  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  den veröffentlichten Werten. Unterhalb 60 K fällt hier jedoch eine Umkehr der Verschiebung auf, während die Linienlage in Ref. /119/ für den Ensemble-Wert unter  $T=100 \text{ K}$  gegen  $15693 \text{ cm}^{-1}$  konvergiert. Die Ursache für die entgegenschläufige Verschiebung um  $5 \text{ cm}^{-1}$  zu einem Grenzwert von  $15690 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht bekannt, steht wahrscheinlich aber in Verbindung zum Effekt der zunehmenden Linienbreite.

Eine Zusammenfassung aller bisher diskutierten Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.14.

### 5.13 Diamant-Nanokristallite

Um den ursächlichen Zusammenhang zwischen Verspannung und dem Auftreten schmaler Absorptions- Emissionslinien zu überprüfen, wurde ein Diamant-Probenmaterial gesucht, das möglichst starke innere Verspannung aufweisen sollte. Als geeignet erwies sich Diamantpulver, das der Erwartung entsprach, daß durch die Krafteinwirkung des Mahlens bei der Herstellung

Spannungen in den einzelnen Kristalliten aufgebaut werden. Die zum Volumen verhältnismäßig große Oberfläche der nur bis 200 nm großen Kristallite übt durch die gegenüber dem restlichen Gitter versetzte Rekonstruktion oder Terminierung der dangling Bonds zusätzlichen Druck auf den Kristallit aus, der auf den kurzen Distanzen zwischen Farbzentren und Oberfläche nicht kompensiert werden kann.

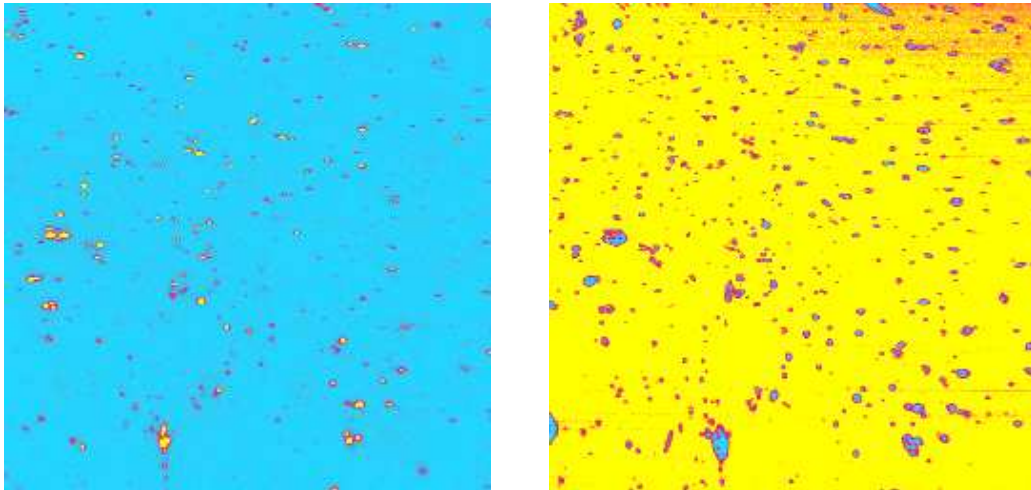


Abb. 73 a,b; (a) Fluoreszenzbild, (b) Reflektionsbild von Diamant-Nanokristalliten auf einer Quarzoberfläche.

Synthetischer Diamant wird zur Herstellung des Pulvers „Micron“ (de Beers, UK) in Mühlen gebrochen und durch Sedimentation in Wasser in Größenfraktionen getrennt. Das Diamantpulver mit einer Korngröße bis 200 nm wurde wie die zylindrischen Diamantproben mit  $10^{14} \text{ e}^-/\text{cm}^2$  bestrahlt und bei 850 °C ausgeheizt. Das ausgeheizte Diamantpulver wurde im Ultraschallbad in Ethanol aufgeschwemmt, verdünnt und auf Quarzglassträger aufgebracht. Abb. 73 zeigt ein Fluoreszenz- und ein Reflektionsbild einer solchen Probe. In Fluoreszenz hell erscheinende Kristallite bilden sich in Reflexion als dunkle Stellen ab, da das Licht nicht mehr ungestört vom Quarzsubstrat in das Objektiv zurückreflektiert wird.

Aus der Bestrahlungsdosis, die im Bulk-Diamanten eine Konzentration von etwa 80 Zentren/ $\mu\text{m}^3$  erzeugt hat, vergleiche Abb. 49, erwartet man eine Konzentration von durchschnittlich 0.5 Zentren/Kristallit. Von elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probenoberflächen ist bekannt, daß die Kristallite oft in kleinen Clustern abgeschieden werden. Das erklärt, warum die Fluoreszenzintensität und die Anzahl der Spektrallinien auf etwa 1 bis 20 Zentren pro fluoreszierendem Punkt schließen lassen.

Die Nanokristallite wurden vorrangig über ihre Emissionsspektren untersucht, bei Anregung mit 514 nm Wellenlänge. Abb. 34 illustriert den verwendeten Aufbau zur gleichzeitigen Verwendung der APD als Intensitätsdetektor und dem Monochromator/Spektrographen zur Aufnahme von Emissionsspektren.

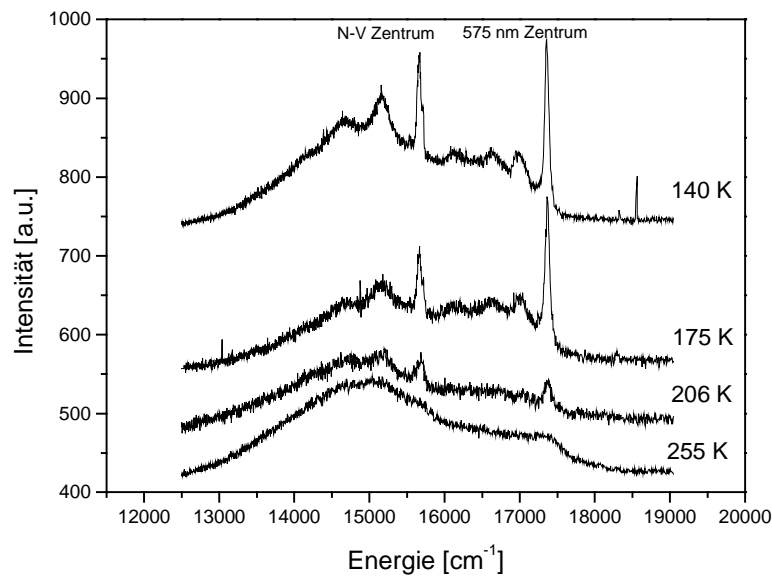


Abb. 74 Emissionsspektren eines Diamantkristallits mit wenig Verspannung bei verschiedenen Temperaturen. Neben der N-V-Lumineszenz ist immer auch die Bande des „575 nm“-Zentrums in vergleichbarer Intensität vorhanden. Die Breite der ZPL der N-V Zentren beträgt hier bei 140 K etwa  $57 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Aufnahme eines Emissionsspektrums, die mit einem ausreichenden SNR ab einer Fluoreszenzintensität von etwa 3 kc/s möglich ist, benötigte zwischen 1 min und 10 min Akkumulationszeit. Abb. 74 zeigt solche Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen. In allen Emissionsspektren der Nanokristallite ist neben der typischen Form der N-V-Lumineszenz auch die Bande des „575 nm“-Zentrums präsent und bildet einen Fluoreszenzuntergrund im Spektrum des N-V Zentrums. Für einen Vergleich der Fluoreszenzintensitäten muß beachtet werden, daß die Absorption des „575 nm“-Zentrums bei den verwendeten 514 nm als Anregungslicht höher als die des N-V Zentrums ist. Warum bei dieser Form der Diamant-Präparation die Entstehung des „575 nm“-Zentrums, das wahrscheinlich ein anderer Ladungszustand des N-V Zentrums ist, induziert wird, ist nicht bekannt. In Abb. 74 sieht man eine deutliche Veränderung des Debye-Waller-Faktors schon bei moderaten Temperaturen.

Die in den Kristalliten erwartete Verspannung führt tatsächlich zu einer Verteilung der Spannungsverschiebung der ZPLs einzelner Zentren. Kristallite, die schon bei höheren Temperaturen eine größere Linienbreite besitzen, zeigen bei Abkühlung eine Aufspaltung der ZPL in die Linien der einzelnen Zentren, Abb. 75. Die mögliche Breite der inhomogenen Verteilung ist mit  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Gauss-Fit) bei den Kristalliten wesentlich größer als der Wert von  $3 \text{ cm}^{-1}$  an den massiven Proben des vorhergehenden Abschnitts.

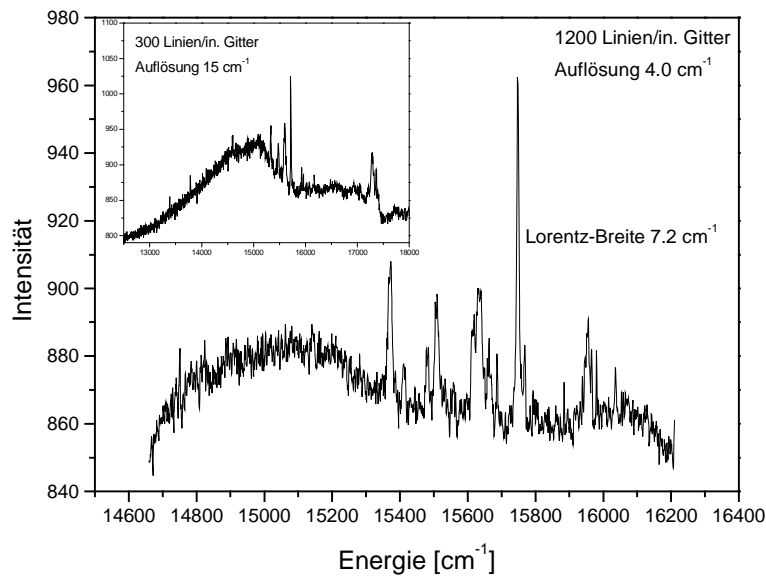


Abb. 75 In Kristalliten mit einer großen Verteilung der inneren Spannung bricht die Null-Phononen-Linie in eine Feinstruktur auf. Die Breite der Verteilung ist hier  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Temperatur: 75 K

Die durch mechanische Spannung verschobenen und als statistische Feinstruktur in Erscheinung tretenden Linien erreichen Breiten, die schmäler sind als die in makroskopischen Proben erreichten Werte.

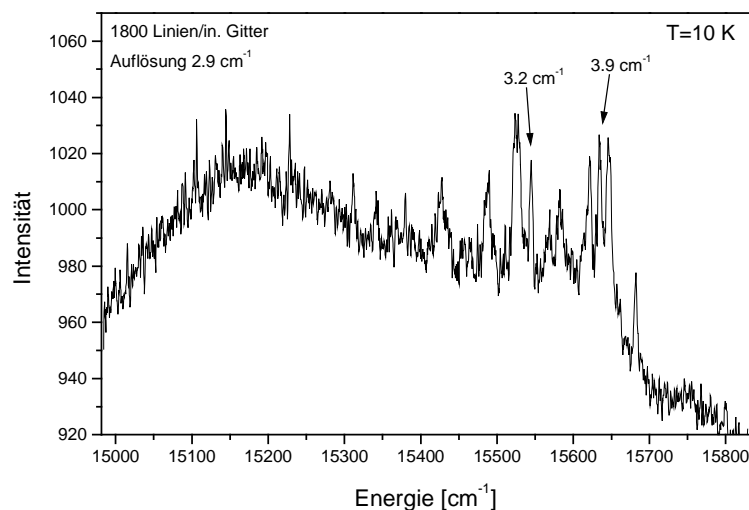


Abb. 76 Emissionsspektrum bei 10 K mit dem am höchsten auflösenden Gitter. Es werden Linienbreiten gemessen, die nach dem Abzug der Gerätefunktion unter  $1 \text{ cm}^{-1}$  betragen.

In Abb. 75 werden nach Abzug der Gerätefunktion  $3.2 \text{ cm}^{-1}$  bei 75 K erreicht, im Gegensatz zu im Minimum  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  bei 80 K in den Anregungsspektren in massiven Proben.

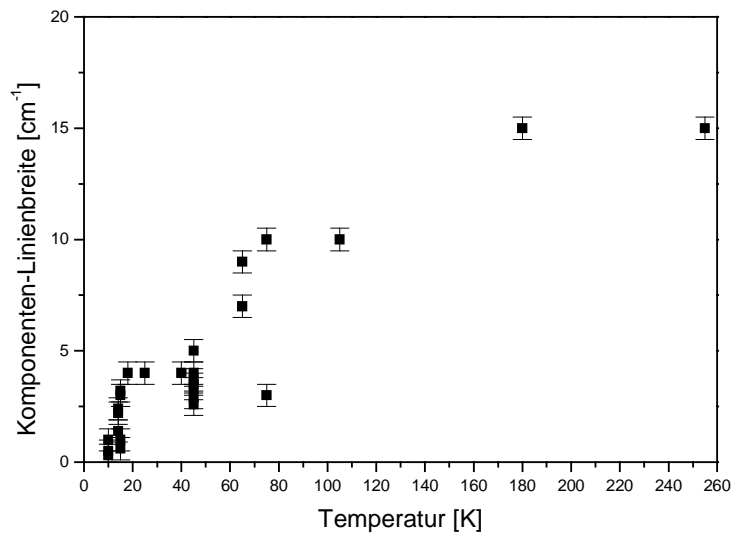


Abb. 77 Eine Zusammenstellung der schmalsten gemessenen Komponenten in der statistischen Feinstruktur über einen großen Temperaturbereich.

Die Emissionsspektren der Kristallite zeigen bei Temperaturen unter 15 K auch Linien in der statistischen Feinstruktur, die schmäler als  $1 \text{ cm}^{-1}$  sind. Da die Breite der Linien im gemessenen Spektrum die Faltung der wirklichen Linienbreite und der Gerätefunktion ist, können die Werte für sehr schmale Linien nur als die Differenz der mit einem Lorentz-Fit gemessenen Breite und der Gerätefunktion ermittelt werden. Die spektrale Auflösung der Gitter wurde als die Breite einer Laserlinie im Spektrum ermittelt, und ist in den hier gezeigten Spektren angegeben.

Die beiden markierten Linien in Abb. 76 haben nach Abzug der Gerätefunktion eine Breite von  $1 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Kleinere Werte für die Linienbreite können mit der zur Verfügung stehenden Auflösung der Gitter nicht sicher ausgewertet werden, so daß keine Untergrenze für die Linienbreite angegeben werden kann.

Eine Zusammenfassung der gemessenen Linienbreiten zeigt Abb. 77. Die Meßwerte können jeweils auch Überlagerungen mehrerer ZPLs einzelner Zentren sein und sind deshalb eine obere Grenze für die Linienbreite. Der Verlauf der Linienbreite unterscheidet sich signifikant von dem in Abb. 70. Bei Temperaturen unter etwa 15 K werden hier Linienbreiten von unter  $1 \text{ cm}^{-1}$  erreicht, während in den massiven Proben ein Minimum der Breite von  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  bei 80 K und ein Ansteigen der Breite für  $T \rightarrow 4 \text{ K}$  auf  $8 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Das Verhalten der Kristallite bestätigt die Vermutung, daß die in der Literatur erwähnten schmalen Linien bei tiefen Temperaturen (siehe Abschnitt 5.12) erst durch die Wirkung der Verspannung hervorgerufen werden.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, Anregungsspektren der Kristallite aufzunehmen, was einen direkteren Vergleich ermöglicht hätte.

### 5.14 Zusammenstellung der Ergebnisse

Mit Hilfe der konfokalen Mikroskopie wurden einzelne N-V Zentren im Volumen abgebildet.

Obwohl seit über 20 Jahren zum Teil mit sehr aufwendigen Experimenten wie Vier-Wellen-Mischung, Photonenechos und spektralem Lochbrennen versucht wird, die elektronische Struktur des Zentrums aufzuklären, gibt es noch immer offene grundlegende Fragen. In dieser Arbeit konnten neue Bausteine für ein Gesamtbild der energetischen Struktur hinzugefügt werden.

Eine starke Reduktion der Fluoreszenzintensität bei tiefen Temperaturen wurde gefunden und es konnte erfolgreich das Verfahren des Deshelvings angewendet werden, um die Fluoreszenzintensität zu erhöhen. Am N-V Zentrum wurde verzögerte Fluoreszenz nachgewiesen, die aus einem mit dem angeregten Zustand im thermischen Gleichgewicht stehenden metastabilen Zustand gespeist wird. Aus dem Temperaturverhalten des Populationstransportes ergibt sich eine obere Grenze für die Energiedifferenz zwischen strahlendem und metastabilem Zustand von  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

Anregungsspektren, als Funktion der Temperatur aufgenommen, ergeben Linienbreiten, die mit etwa 200 GHz unter 80 K wesentlich breiter sind, als man aus dem Wissen über die Zentren erwarten würde. Es konnte keine höherliegende zweite Komponente des angeregten Zustandes gefunden werden, deren Existenz in aktuellen Veröffentlichungen hypothetisiert wird. Zu erwartende Werte für die Linienbreite bei tiefen Temperaturen ergeben sich mit etwa 200 MHz vor allem aus Lochbrennexperimenten außerhalb der Mitte der inhomogenen Verteilung. Es kann der Schluß gezogen werden, daß die für diese Experimente verwendeten hochkonzentrierten Diamanten eine starke innere Verspannung aufweisen, die die gestörten Zentren, an denen schmale Linien gemessen werden können, erst produziert. Die Aufhebung der Entartung von Energieniveaus durch Verspannung verringert in diesem Fall deren Kopplung und damit die Dephasierungsrate, das ermöglicht das Auffinden von schmalen Linien. Auch die Beobachtung eines höherliegenden Teiles des angeregten Zustandes kann auf die Wirkung von Verspannung zurückgeführt werden.

Die Messung der Linienbreite über die Temperatur in dieser Arbeit zeigt einen Anstieg der Breite für Temperaturen unter 80 K. Das läßt sich erklären, wenn man auf das Doppelmuldenpotential-Modell zurückgreift, das eine Aufspaltung des angeregten Zustandes in der Größenordnung der Linienbreite für  $T \rightarrow 0$  voraussagt. Ein Prozeß einer Bewegungsverschmälerung zwischen diesen beiden Zuständen erzeugt wahrscheinlich die zu höheren Temperaturen abnehmende Linienbreite.

Um die Wirkung der Verspannung als Ursache für das Auftreten schmaler Linien zu überprüfen, wurden N-V Zentren in Diamantkristalliten untersucht, die durch eine große inhomogene Vertei-

---

lung eine viel höhere Verspannung als die sonst verwendeten makroskopischen Proben anzeigen. Bei Temperaturen unter 15 K beobachtet man an den Kristalliten Linienbreiten, die mit  $<1 \text{ cm}^{-1}$  deutlich schmaler sind als die in unverspannten Proben, wobei das beobachtete Linienbreitenminimum durch die Auflösung des Spektrometers gegeben ist.

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei aufwendige Experimente aufgebaut, ein Raumtemperatur-Nahfeldmikroskop und ein Kofokalmikroskop, das räumliche Abbildung und empfindliche Lichtdetektion auch bei Temperaturen von wenigen Kelvin erlaubt. Bei der Entwicklung des Nahfeldmikroskops wurde eine neuartige und nachnutzbare Lösung zur nichtoptischen Scherkraftdetektion realisiert.

Besonders die konfokale Mikroskopie in einem großen Temperaturbereich wurde in dieser Arbeit genutzt, um verschiedene Fragestellungen auf dem Gebiet der Einzelmolekül-Spektroskopie zu bearbeiten. Einzelne Terrylenmoleküle auf Oberflächen konnten optisch abgebildet werden. Auch am Terrylen wurden die typischen Intensitätsfluktuationen der Fluoreszenz einzelner Moleküle und spontanes Photobleichen gefunden. Die Photostabilität von Terrylenmolekülen wurde untersucht und es wurde nachgewiesen, daß das individuelle Molekül nicht einem Alterungsprozeß unterliegt. Vielmehr besteht in jedem Zeitintervall eine von der Temperatur und der Anregungsleistung bestimmte Wahrscheinlichkeit, einem irreversiblen Photozerstörungsprozeß zu unterliegen. Es wurde gefunden, daß schon eine Verringerung der Temperatur auf 260 K eine Erhöhung der Photostabilität auf das zweihundertfache gegenüber dem Raumtemperatur-Wert bewirkt. Mit der Autokorrelation des Fluoreszenzsignales wurde die Zeitskala der Emissionsdynamik einzelner Terrylenmoleküle festgestellt. Die spektrale Diffusion der Terrylenmoleküle wurde als mögliche Erklärung der Sprünge der Fluoreszenzintensität untersucht. Wegen der geringen Weite der spektralen Sprünge muß die spektrale Diffusion als Ursache der Fluktuationen ausgeschlossen werden.

Mit der Detektion einzelner N-V Farbzentren im Diamant wurde erstmals ein anorganisches Festkörpersystem in der Einzelmolekülspektroskopie untersucht. Die Detektion und Spektroskopie einzelner Zentren bei tiefen Temperaturen verlangte die Anwendung einer zwei-Laser Technik. Erschwerend bei der Nutzung des N-V Zentrums als Modellsystem ist, daß das Energieniveauschema dieses Farbzentrs zu einem großen Teil unbekannt ist. Dafür konnten dem aktuellen Wissenstand neue Erkenntnisse über die Struktur des angeregten Zustandes und die Position eines metastabilen Zustandes hinzugefügt werden. Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse zum N-V Zentrum ist das Kapitel 5.14.

Aus den erzielten Ergebnissen ergeben sich wiederum neue interessante Fragestellungen, die in weiterführenden Arbeiten untersucht werden sollten. Dazu gehören z. B. die Abhängigkeit der



Zeitkonstanten der verzögerten Fluoreszenz und der Autokorrelationsfunktion von der Temperatur, die Abhängigkeit des Wirkungsgrades des Deshelvings von der verwendeten Wellenlänge und die mögliche Umwandlung des N-V Zentrums in das „575 nm“ Zentrum durch Ionisation<sup>113</sup>. Die Induzierung einer Aufspaltung des angeregten Zustandes des N-V Zentrums durch mechanische Spannung oder Stark-Effekt würde helfen, die Struktur dieses Zustandes aufzuklären. Das Anlegen eines elektrischen Feldes würde die Inversionssymmetrie zwischen Stickstoff und Vacancy aufheben, die Folge wäre eine erhöhte Aufspaltung aller vibronischer Niveaus, womit sich weitere Erkenntnisse über die Doppelmuldenpotentiale gewinnen ließen.

## Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Alexander Dräbenstedt

Chemnitz, den 11.01.1999

Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht in:

A. Dräbenstedt, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, Appl. Phys. Lett. **68** (24), 3497 (1996)  
*„A distance regulation scheme for scanning near-field optical microscopy“*

Patentanmeldung *„Verfahren zur Gewinnung eines abstandsabhängigen Signales bei der Rastersondenmikroskopie“* AZ 195 02 822.8-33; 1995

A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, Science **276**, 2012 (1997)  
*„Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers“*

L. Fleury, A. Gruber, A. Dräbenstedt, J. Wrachtrup, C. V. Borczyskowski, J. Phys. Chem. B **101** (40), 7933 (1997)  
*„Low Temperature Confocal Microscopy on Individual Molecules near a Surface“*

# Thesen

vorgelegt von Dipl.-Phys. Alexander Dräbenstedt

1. Ein nichtoptischer Scherkraft-Detektionsmechanismus erlaubt die Abstandsregelung der Sondenspitze eines Nahfeldmikroskopes mit reduziertem Justageaufwand, weniger Einschränkungen des mechanischen Aufbaues des Probenkopfes, ohne Interferenz mit dem optischen Detektionszweig bei überlegener Empfindlichkeit.
2. Die Photozerstörung von Terrylenmolekülen ist kein gradueller Alterungsvorgang, sondern ein Prozeß, der jederzeit mit einer von der Bestrahlungsleistung und der Temperatur abhängigen Wahrscheinlichkeit eintreten kann.
3. Schon eine relativ geringe Absenkung der Temperatur auf Werte um 260 K erhöht die Photostabilität von einzelnen Terrylenmolekülen auf einer Silica-Oberfläche auf das zweihundertfache gegenüber dem Raumtemperatur-Wert.
4. Es ist möglich, einzelne N-V Farbzentren im Diamantkristall mikroskopisch abzubilden.
5. Die Autokorrelation des Fluoreszenzsignales einzelner Zentren beweist die Existenz eines metastabilen Zustandes im Anregungszyklus.
6. Die Fluoreszenzintensität der N-V Zentren fällt für Temperaturen unter 80 K stark ab. Anhand der nachgewiesenen verzögerten Fluoreszenz kann darauf geschlossen werden, daß es einen Populationstransport vom metastabilen Zustand zurück in den strahlenden, angeregten Zustand gibt. Dieser Rücktransport wird für tiefere Temperaturen langsamer und es erhöht sich die zeitgemittelte Population im metastabilen Zustand, wodurch die Fluoreszenzrate absinkt.
7. Das Absinken der Rücktransportrate entspricht dem Verhalten einer thermischen Aktivierung. Mit einer Simulation der Fluoreszenzrate aus den Übergangsraten der Niveaus kann mit diesem Modell das Temperaturverhalten der Fluoreszenzintensität nachgebildet werden. Aus der Anpassung ergeben sich die Parameter des temperaturaktivierten Rücktransportes und eine obere Grenze für den energetischen Abstand zwischen metastabilem Zustand und angeretem Zustand.

- 
8. Es ist möglich, die Fluoreszenzrate durch Einstrahlen einer zweiten Wellenlänge deutlich zu erhöhen, was die Beobachtung der Zentren auch bei tiefen Temperaturen ermöglicht. Die Erhöhung der Fluoreszenzrate geschieht bei diesem Deshelving-Prozeß dadurch, daß Population aus dem metastabilen Zustand zurück in den strahlenden Zustand transferiert wird.
  9. Tieftemperaturspektren einzelner Zentren widersprechen in mehreren Punkten den an hochkonzentrierten Bulk-Proben gewonnenen Aussagen. Dazu gehören: Es konnte kein höherliegender Teil des angeregten Zustandes gefunden werden. Die Linienbreite ungestörter Zentren bei Temperaturen zwischen 4 K und 80 K ist wesentlich größer, als bisher angenommen. Unterhalb 80 K steigt die Linienbreite zu tieferen Temperaturen zu wieder an.
  10. Diese Unterschiede werden zurückgeführt auf eine in höherkonzentrierten Diamanten durch höhere Bestrahlungsdosen hervorgerufene stärkere Verspannung des Diamantgitters. Ein Tunnelmodell, das den Positionswechsel von Stickstoffatom und Vacancy erklärt und die Spektren sehr gut beschreibt, erfordert auch ein Inversionssplitting des angeregten Zustandes. Ein Prozeß einer Bewegungsverschmälerung zwischen den beiden Zuständen erklärt die zu tieferen Temperaturen zunehmende Linienbreite.

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

**Name** Alexander Dräbenstedt  
**Geburtsdatum** 17. Juni 1969  
**Geburtsort** Chemnitz, ehemals Karl-Marx-Stadt



## Bildungsweg

1976 bis 1986	Besuch der Ernst-Enge-Oberschule in Chemnitz
1986 bis 1988	Besuch der Spezialklasse für Mathematik und Naturwissenschaften an der TU Chemnitz, damals TU Karl-Marx-Stadt
Okt. 1988 bis Jan. 1990	Grundwehrdienst in Bad Salzungen
Feb. 1990	durch Sonderstudienplan der Spezialklasse Möglichkeit zum Einstieg in laufendes Semester Matrikel '89 Mathematik der TU Chemnitz
Okt. 1990	Wechsel der Studienrichtung zu Physik Matrikel '89
Okt. 1993 bis Okt. 1994	Diplomarbeit mit dem Thema „Herstellung und Erprobung optischer Nahfeldsonden“ in der Arbeitsgruppe „Analytik an Festkörperoberflächen“ von Prof. Hietschold
Jan. 1995 bis Jan. 1999	Promotionsarbeit mit dem Thema „Hochauflösende Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Moleküle und Farbzentren bei tiefen Temperaturen“ in der Gruppe „Optische Spektroskopie und Molekülphysik“ von Prof. v. Borczyskowski

## Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen, die mich, sei es im privaten oder beruflichen Umfeld, bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich danke Dr. J. Wrachtrup, der die vorliegende Arbeit angeregt und während ihrer Entstehung intensiv betreut hat.

Prof. v. Borczyskowski danke ich für die Möglichkeit der Arbeit in einer so erfolgreichen Gruppe und für die Übernahme des Gutachtens, bei Prof. Meixner und Prof. Gerlich bedanke ich mich für die Übernahme der Zweitgutachten.

Die enge Zusammenarbeit mit Dr. L. Fleury hat mir viel Freude bereitet und die fruchtbaren Diskussionen haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die Zusammenarbeit mit allen Kollegen der Einzelmolekül- und Kurzzeit-Arbeitsgruppe in einem kooperativen Arbeitsklima hat mir viel Spaß gemacht.

Meinen Eltern, Christine Kühtz und meinen Freunden danke ich für tatkräftige und moralische Unterstützung und viel Geduld, während meine freie Zeit sehr begrenzt war.

# Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, H. Talon, Phys. Rev. Lett. **69**, 1516 (1992)
- <sup>2</sup> W.P. Ambrose, P.M. Goodwin, J. Enderlein, D. J. Semin, J.C. Martin, R.A. Keller, Chem. Phys. Lett. **269**, 365 (1997)
- <sup>3</sup> T. Ha, Th. Enderle, D.S. Chemla, P.R. Selvin, S. Weiss, Chem. Phys. Lett. **271**, 1 (1997)
- <sup>4</sup> G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (178), 57 (1982)
- <sup>5</sup> G. Binnig, H. Rohrer, Angew. Chem. **99**, 622 (1987)
- <sup>6</sup> W. Paul, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **102**, 780 (1990)
- <sup>7</sup> T. Sauter, W. Neuhauser, R. Blatt, P.E. Toschek, Phys. Rev. Lett. **57** (14), 1696 (1986)
- <sup>8</sup> W.E. Moerner, Th. Basché, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32** 457 (1993)
- <sup>9</sup> T.A. Jung, R.R. Schlitter, J.K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, Science **271**, 181 (1996)
- <sup>10</sup> T. Ha, Th. Enderle, D.F. Ogletree, D.S. Chemla, P.R. Selvin, S. Weiss, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93** (13), 6264 (1996)
- <sup>11</sup> R.D. Vale, T. Funatsu, D.W. Pierce, L. Romberg, Y. Harada, T. Yaganida, Nature **380**, 451 (1996)
- <sup>12</sup> J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, M. Orrit, J. Chem. Phys. **98**, 850 (1993)
- <sup>13</sup> A. Gruber, M. Vogel, J. Schuster, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, Exp. Tech. Phys. **41** (2), 219 (1995)
- <sup>14</sup> R. Brown, J. Wrachtrup, M. Orrit, J. Bernard, C. v. Borczyskowski, J. Chem. Phys. **100** (10), 7182 (1994)
- <sup>15</sup> W.P. Ambrose, Th. Basche, W.E. Moerner, J. Chem. Phys. **95**, 7150 (1991)
- <sup>16</sup> B.M. Kharlamov, R.I. Personov, L.A. Bykovskaya, Opt. Commun. **12**, 191 (1974)
- <sup>17</sup> A.A. Gorokhovskii, R.K. Kaarli, L.A. Rebane, JETP Lett. **20**, 216 (1974)
- <sup>18</sup> D. Haarer, H.W. Spiess: „*Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*“, Steinkopff Verlag Darmstadt
- <sup>19</sup> W.E. Moerner, T.P. Carter, Phys. Rev. Lett. **59**, 2705 (1987)
- <sup>20</sup> C. Sander M. Sauer, K.H. Drexhage, D.-S. Ko, A. Schulz, Appl. Phys. B **63**, 517 (1996)
- <sup>21</sup> S. Nie, D.T. Chiu, R. N. Zare, Science **266**, 1018 (1994)
- <sup>22</sup> T. Funatsu, Y. Harada, M. Togunaga, K. Saito, T. Yanagida, Nature **374**, 555 (1995)
- <sup>23</sup> F. Güttler, T. Irngartinger, T. Plakhotnik, A. Renn, U.P. Wild, Chem. Phys. Lett. **217** (4), 393 (1994)
- <sup>24</sup> E. Betzig, R.J. Chichester, Science **262**, 1422 (1993)
- <sup>25</sup> W.P. Ambrose, P.M. Goodwin, J.C. Martin, R.A. Keller, Science **265**, 364 (1994)



- 
- <sup>26</sup> J.K. Trautman, J.J. Macklin, L.E. Brus, E. Betzig, *Nature* **369**, 40 (1994)
- <sup>27</sup> E. Brooks Shera, N.K. Seitzinger, L.M. Davis, R.A. Keller, S.A. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **174**, 553 (1990)
- <sup>28</sup> R.M. Dickson, D.J. Norris, Y.-L. Tzeng, W.E. Moerner, *Science* **274**, 966 (1996)
- <sup>29</sup> Th. Schmidt, G.J. Schütz, W. Baumgartner, H.J. Gruber, H. Schindler, *J. Phys. Chem.* **99**, 17662 (1995)
- <sup>30</sup> J. Wrachtrup, A. Gruber, L. Fleury, C. v. Borczyskowski, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 179 (1997)
- <sup>31</sup> I. Sase et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 5646 (1997)
- <sup>32</sup> J.E.T. Corrie et al., *Biophys. J.* **72** A1 (1997); **72**, A52 (1997)
- <sup>33</sup> F. Güttler, J. Sepiol, T. Plakhotnik, A. Mitterdorfer, A. Renn, U. P. Wild, *J. Lumin.* **56**, 29 (1993)
- <sup>34</sup> T. Ha, Th. Enderle, D.F. Ogletree, D.S. Chemnla, P.R. Selvin, S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 624 (1996)
- <sup>35</sup> J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris, L.E. Brus, *Science* **272**, 255 (1996)
- <sup>36</sup> R.X. Bian, R.C. Dunn, X.S. Xie, P.T. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4772 (1995)
- <sup>37</sup> E.H. Synge, *Phil. Mag.* **6**, 356 (1928)
- <sup>38</sup> E.A. Ash, G. Nichols, *Nature* **237**, 510 (1972)
- <sup>39</sup> U.Ch. Fischer, H.P. Zingsheim, *J. Vac. Sci. Technol.* **19** (4), 881 (1981)
- <sup>40</sup> D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44** (7), 651 (1984)
- <sup>41</sup> D. Courjon, C. Bainier, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 989 (1994)
- <sup>42</sup> D.W. Pohl in *Springer Series in Surface Science* **28**, 233 (1992)
- <sup>43</sup> D.W. Pohl, *Advances in optical and electron microscopy* **12**, 243 (1991)
- <sup>44</sup> E. Betzig, J.K. Trautman, *Science* **257**, 289 (1992)
- <sup>45</sup> M.A. Paesler, P.J. Moyer, *Near Field Optics* (Wiley, NY, 1996)
- <sup>46</sup> S.K. Kook, R. Kopelman, *J. Phys. Chem.* **96**, 10672 (1992)
- <sup>47</sup> D.A. Higgins P.F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **99**, 3 (1995)
- <sup>48</sup> H.F. Hess, E. Betzig, T.D. Harris, *Science* **264**, 1740 (1994)
- <sup>49</sup> S.K. Buratto, J.W.P. Hsu, J.K. Trautman, *J. Appl. Phys.* **76**, 7720 (1994)
- <sup>50</sup> R.D. Grober, T.D. Harris, J.K. Trautman, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1421 (1994)
- <sup>51</sup> E. Betzig, J.K. Trautman, *Science* **257**, 189 (1992)
- <sup>52</sup> A. Naber, H. Koch, H. Fuchs, *Scanning* **18**, 576 (1996)
- <sup>53</sup> E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner, R.L. Kostelak, *Science* **251**, 1468 (1991)
- <sup>54</sup> M. Stähelin, M.A. Bopp, G. Tarrach, A.J. Meixner, I. Zschokke-Gränacher, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2603 (1996)
- <sup>55</sup> D.I. Kavalidjiev, R. Toledo-Crow, M. Vaez-Iravani, *Appl. Phys. Lett.* **67** (19), 2771 (1995)

- 
- <sup>56</sup> M.J. Gregor, P.G. Blome, J. Schöfer, R.G. Ulbrich, Appl. Phys. Lett. **68**, 307 (1996)
- <sup>57</sup> R. Toledo-Crow, P. Yang, Y. Chen, M. Vaez-Iravani, Appl. Phys. Lett. **60**, 2957 (1992)
- <sup>58</sup> E. Betzig, P.L. Finn, J.S. Weiner, Appl. Phys. Lett. **60**, 2484 (1992)
- <sup>59</sup> R.D. Grober, T.D. Harris, J.K. Trautman, E. Betzig, Rev. Sci. Instr. **65** (3), 626 (1994)
- <sup>60</sup> G. Tarrach, M.A. Bopp, D. Zeisel, A.J. Meixner, Rev. Sci. Instr. **66** (6), 3569 (1995)
- <sup>61</sup> M.J. Gregor, Dissertation Univ. Göttingen, Culliver Verlag Göttingen 1995
- <sup>62</sup> A. Dräbenstedt, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, Appl. Phys. Lett. **68** (24), 3497 (1996)
- <sup>63</sup> J.W.P. Hsu, M. Lee, B. S. Deaver, Rev. Sci. Instr. **66**, 3177 (1995)
- <sup>64</sup> J. Barenz, O. Hollricher, O. Marti, Rev. Sci. Instr. **67** (5), 1912 (1996)
- <sup>65</sup> K. Karrai, R.D. Grober, Appl. Phys. Lett. **66** (14), 1842 (1995)
- <sup>66</sup> Landau, Lifschitz: *Lehrbuch der theoretischen Physik* Bd. VII „Elastizitätstheorie“
- <sup>67</sup> H. Bielefeld, I. Hörsch, G. Krausch, M. Lux-Steiner, J. Mlynek, O. Marti, Appl. Phys. A **59**, 103 (1994)
- <sup>68</sup> D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, Appl. Phys. Lett. **55**, 2588 (1989)
- <sup>69</sup> C.B. Prater, P.K. Hansma, M. Tortorese, C.F. Quate, Rev. Sci. Instr. **62**, 2634 (1991)
- <sup>70</sup> A.G.T. Ruiter, M.H.P. Moers, B. Bölger, J. Microsc. **171**, 95 (1993)
- <sup>71</sup> W.E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger, U.P. Wild, D.W. Pohl, B. Hecht, Phys. Rev. Lett. **73** (20), 2764 (1994)
- <sup>72</sup> Abbe, E. (1873): *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Schultzes Archiv f. Mikr. Anat. 9, 413-468.
- <sup>73</sup> Abbe, E. (1884): *Note on the proper definition of the amplifying power of a lens or a lens system*. J. Roy. Microsc. Soc. (2) 4, 348-351.
- <sup>74</sup> Lipson, Lipson, Tannhauser: „Optik“, Springer Verlag
- <sup>75</sup> M. Minsky (1957): US Patent #3013467, Microscopy Apparatus.
- <sup>76</sup> M. Minsky, *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*. Scanning **10**, 128-138 (1988)
- <sup>77</sup> J.B. Pawley (Ed.): „*Handbook of Biological Confocal Microscopy*“, Plenum Press, NY, 1989
- <sup>78</sup> S. Lányi, M. Ozvold, Ultramicroscopy **42-44**, 1664 (1992)
- <sup>79</sup> S. Desogus, S. Lányi, R. Nerino, G.P. Picotto, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (3), 1665 (1994)
- <sup>80</sup> J. Enderlein, W.P. Ambrose, Appl. Opt. **36**, 22 (1997)
- <sup>81</sup> W. Lukosz, J. Opt. Soc. Am. **69**, 1495 (1979)
- <sup>82</sup> W.P. Ambrose, P.M. Goodwin, J.C. Martin and R.A. Keller, Phys. Rev. Lett. **72** (1), 160 (1994)
- <sup>83</sup> R.M. Dickson, A.B. Cubitt, R.Y. Tsien, W.E. Moerner, Nature **388**, 355 (1997)

- 
- <sup>84</sup> M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris, and L.E. Brus, *Nature* (London) **383**, 802 (1996)
- <sup>85</sup> W.E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2535 (1989)
- <sup>86</sup> M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2716 (1990)
- <sup>87</sup> M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, R.I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 595 (1992)
- <sup>88</sup> M.A. Fox in „*Photoinduced Electron Transfer, Part D*“ editiert von M. A. Fox, M.Chanon, Elsevier Verlag
- <sup>89</sup> *Cytometry* **19**, 177 (1995); A. Longin, C. Souchier, M. French, P.A. Bryon, *J. Histochem & Cytochem.* **41**(12), 1833 (1993)
- <sup>90</sup> J. Sepiol, J. Jasny, J. Keller, U.P. Wild, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 444 (1997)
- <sup>91</sup> S. Kummer, T. Basché, C. Bräuchle, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 309 (1994)
- <sup>92</sup> A.C.J. Brouwer, E.J.J. Groenen, J. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3944 (1998)
- <sup>93</sup> T. Ha, J. Glass, Th. Enderle, D.S. Chemla, S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **80** (10), 2093 (1998)
- <sup>94</sup> M. Croci, Dissertation ETH Zürich No. 12186, 1997
- <sup>95</sup> K.A. Kerr, J.P. Ashmore, J.C. Speakman, *Proc. R. Soc. Lond. A* **344**, 199 (1975)
- <sup>96</sup> D.A. Vanden Bout, Wai-Tak Yip, D. Hu, Dian-Kui Fu, T.M. Swager, P.F. Barbara, *Science* **277**, 1074 (1997)
- <sup>97</sup> W.E. Moerner, *Science* **277**, 1059 (1997)
- <sup>98</sup> C. Tietz, R. Daum, A. Dräbenstedt, J. Schuster, L. Fleury, A. Gruber, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 164 (1998)
- <sup>99</sup> T. Ha, D.S. Chemla, Th. Enderle, S. Weiss, *Appl. Phys. Lett.* **70** (6), 782 (1997)
- <sup>100</sup> T. Ha, Th. Enderle, D.S. Chemla, P.R. Selvin, S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3979 (1996)
- <sup>101</sup> X.S. Xie, R.C. Dunn, *Science* **265**, 361 (1994)
- <sup>102</sup> H.P. Lu, X.S. Xie, *Nature* (London) **385**, 143 (1997)
- <sup>103</sup> M.A. Bopp, A.J. Meixner, G. Tarrach, I. Zschokke-Gränacher, L. Novotny, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 721 (1996)
- <sup>104</sup> G. Vamosi et al., *Biophys J.* **71**, 972 (1996)
- <sup>105</sup> M. Vacha, Y. Liu, H. Nakatsuka and T. Tani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **291**, 8324 (1996)
- <sup>106</sup> L. Fleury, A. Gruber, A. Dräbenstedt, J. Wrachtrup, C. V. Borczyskowski, *J. Phys. Chem. B* **101** (40), 7933 (1997)
- <sup>107</sup> M. Orrit, J. Bernard, H. Talon, a. Mouhsen, *Thin Solid Films* **210/211**, 141 (1992)
- <sup>108</sup> Th. Basché, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **92** (18), 5069 (1988)
- <sup>109</sup> U. Bogner, P. Schätz, M. Maier, *Chem. Phys. Lett.* **119** (4), 335 (1985)
- <sup>110</sup> „*Single molecule optical detection, imaging and spectroscopy*“, editiert von T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, U. Wild, VCH 1996

- 
- <sup>111</sup> T.L. McCormick, W.E. Jackson, R.J. Nemanich, J. Mater. Res. **12** (1), 253 (1997)
- <sup>112</sup> Y. Mita, Phys. Rev. B **53** (17), 11360 (1995)
- <sup>113</sup> G. Davies, M.F. Hamer, Proc R. Soc. Lond. A. **384**, 285 (1976)
- <sup>114</sup> S.J. Breuer, P.R. Briddon, Phys. Rev. B **51** (11), 6984 (1995)
- <sup>115</sup> J.P. Goss, R. Jones, S.J. Breuer, P.R. Briddon, S. Öberg, Phys. Rev. Lett. **77** (14), 3041 (1996)
- <sup>116</sup> J.A. Baldwin, Phys. Rev. Lett. **10**, 220 (1963)
- <sup>117</sup> L. du Preez Ph.D Thesis, University of Witwatersrand (1965)
- <sup>118</sup> C.D. Clark, C.A. Norris, J. Phys. C **4**, 2223 (1971)
- <sup>119</sup> G. Davies, J. Phys. C **7**, 3739 (1974)
- <sup>120</sup> J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk, Diamond Research **11**, 4 (1977)
- <sup>121</sup> J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk, Rep. Prog. Phys. **41**, 12202 (1978)
- <sup>122</sup> A.T. Collins, M.F. Thomasz, M.I.B. Jorge, J. Phys. C **16**, 2177 (1983)
- <sup>123</sup> N.R.S. Reddy, N.B. Manson, E.R. Krausz, J. Lumin. **38**, 46 (1987)
- <sup>124</sup> E. van Oort, N.B. Manson, M. Glasbeek, J. Phys. C **21**, 4385 (1988)
- <sup>125</sup> E. van Oort, M. Glasbeek, Phys. Rev. B **40** (10) 6509 (1989)
- <sup>126</sup> N.B. Manson, X.F. He, P.T.H. Fisk, Opt. Lett. **15**, 1094 (1990)
- <sup>127</sup> E. van Oort, N.B. Manson, M. Glasbeek, Phys. Rev. B. **46**, 10600 (1992)
- <sup>128</sup> D.A. Redman, S. Brown, R.H. Sands, S.C. Rand, Phys. Rev. Lett. **67** (24), 3420 (1991)
- <sup>129</sup> E. van Oort, B. van der Kamp, R. Sitters, M. Glasbeek, J. Lumin. **48&49**, 803 (1991)
- <sup>130</sup> D. Redman, S. Brown, S.C. Rand, J. Opt. Soc. Am. B **9** (5), 768 (1992)
- <sup>131</sup> X.F. He, N.B. Manson, P.T.H. Fisk, Phys. Rev. B **47** (14), 8809 (1993)
- <sup>132</sup> A. Lenef, W. Brown, D.A. Redman, S.C. Rand, Phys. Rev. B. **53** (20), 13427 (1996)
- <sup>133</sup> A. Lenef, S.C. Rand, Phys. Rev. B **53** (20), 13441 (1996)
- <sup>134</sup> J.P. Goss, R. Jones, P.R. Briddon, G. Davies, A.T. Collins, A. Mainwood, J.A. van Wyk, J.M. Baker, M.E. Newton, A.M. Stoneham, S.C. Lawson, Phys. Rev. B **56** (24), 16031 (1997)
- <sup>135</sup> J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk, Diamond Research **77**, 11 (1977)
- <sup>136</sup> A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, Science **276**, 2012 (1997)
- <sup>137</sup> „Molekülphysik und Quantenchemie“, H. Haken, H.C. Wolf, Springer-Verlag
- <sup>138</sup> A.E. Huges, Proc. Phys. Soc. **88**, 449 (1966)
- <sup>139</sup> A. Nisovzev, unveröffentlicht
- <sup>140</sup> E. Pereira, T. Monteiro, J. Lumin **48&49**, 814 (1991)
- <sup>141</sup> E. Pereira, T. Monteiro, J. Lumin **45**, 443 (1990)
- <sup>142</sup> H. Bach, A. Renn, U.P. Wild, Chem. Phys. Lett. **166**, 317 (1997)
- <sup>143</sup> S. Lewenstein, J. Javanainen, Phys. Rev. Lett. **59**, 1289 (1987)

<sup>144</sup> „*Properties and Growth of Diamond*“, Gordon Davies (ed.), INSPEC, IEE Verlag

<sup>145</sup> A. Gruber, Promotion TU Chemnitz